

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Geológicas



TESIS DOCTORAL

Anisotropía de la dilatación térmica en sustancias cristalinas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Eduardo Neira Campos

DIRECTOR:

Francisco Hernández-Pacheco

Madrid, 2015

526

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS.—SECCION DE GEOLOGICAS

BIBLIOTECA UCM



530475589X

R.T. 650



MEMORIA

PRESENTADA POR

EDUARDO NEIRA CAMPOS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR

Enero, 1967

Agradesco al Profesor D. Fran
cisco Hernández-Pacheco la ayuda presta
da para la realización de esta Memoria
Doctoral.

También hago constar mi agra-
decimiento al Dr. D. Moisés Gutiérrez;
al Ingeniero D. Ricardo Quadrado y al
Sr. D. Juan Pérez Mollá por las útiles
discusiones a lo largo del trabajo.

Madrid, Febrero 1967.



I N D I C E

Página

Resumen	1
CAPITULO I. GENERALIDADES	3
Generalidades estructurales de los cristales orgánicos	9
Principios que regulan su morfología estructural	12
Tipos estructurales de cristales orgánicos	15
Estructuras con moléculas aisladas	18
Estructuras con puentes de H	19
Estructuras en cadenas	20
Estructuras en hojas tridimensionales	22
CAPITULO II. METODOS DE TRABAJO	23
Introducción	26
Técnicas de Weissenberg	27
Técnicas de obtención e interpretación de las foto-diagramas Weissenberg	30
Método de cálculo	39
Expresión del coeficiente de dilatación	41
Cálculo del error	53
Cálculo de las traslaciones fundamentales	61

Página

Cálculo de parámetros en el sistema monoclinico a partir de los datos obtenidos experimentalmente	63
Variación del coeficiente de dilatación con la temperatura	65
 CAPITULO III. ANTECEDENTES TEORICOS	66
Deformación homogénea	67
Expresión del tensor dilatación	69
 CAPITULO IV. DATOS OBTENIDOS	72
Acido oxálico dihidratado	73
Variación de parámetros	94
Deshidratación del ácido oxálico dihidratado	99
Acido adipico	103
Variación de parámetros	124
Acido succínico	128
Variación de parámetros	148
Variación de la posición molecular con la temperatura de los ácidos adipico y succínico.	152
Acido pimélico	160
Variación de parámetros	160
Acido malónico	184
Penantreno	198
Variación de parámetros	216
Bencilo	220

Página

Relación del elipsoide de la dilatación térmica con la estructura	229
Cálculo de parámetros	232
CAPITULO V. CONCLUSIONES	236
CAPITULO VI. BIBLIOGRAFIA	244

- - - - -

RESUMEN

R E S U M E N

El objeto de esta Memoria Doctoral ha sido el estudio de la dilatación térmica en cristales moleculares y su variación con la dirección elegida en el seno del cristal.

Se han elegido cristales moleculares porque de los cuatro tipos de sólidos: iónicos, covalentes, metálicos y moleculares; estos últimos son los más numerosos, por consiguiente constituyen un vastísimo campo de acción, bajo el punto de vista cristalográfico. Por otra parte frente a la sencillez general de las estructuras de los demás tipos, los cristales moleculares tienen una gran complejidad; basta recordar los virus y las proteínas, por ejemplo; de todo ello se desprende el interés que para la investigación tienen estos cristales.

En el presente y pese al elevado número de sustancias cristalinas de tipo molecular y a la indicada complejidad, la realidad es que todas quedan encasilladas en unos contadísimos tipos estructurales. Nos referiremos a los dos más importantes:

1) Cristales donde las fuerzas de Van der Waals son predominantes; 2) Cristales cuya estructura está determinada por la existencia de puentes de hidrógeno. Dentro de este segundo grupo hay dos subgrupos: a) Cristales en los que los puentes de hidrógeno determinan alineaciones de moléculas alargadas o en cadenas; b) Cristales formados por moléculas que se unen formando encajes tridimensionales pero donde la presencia de puentes de hidrógeno dan al compuesto una orientación preferente.

En esencia es un andamiaje tridimensional constituido por moléculas planas alineadas de tal modo que el plano de una de ellas está girado 90° con relación a las dos vecinas, an terior y posterior.

En nuestro trabajo hemos utilizado las siguientes sustancias:

Representativa del 1^{er} grupo: Fenantreno

Representativa del 2^o " " ;

apartado a): Adípico y succínico $(CH_2)_n$ par
" " " " " " " " " " " "
Pimélico $(CH_2)_n$ impar
Malónico.

apartado b): Oxálico dihidratado.

En relación directa con esta última sustancia: Benzoílo.

En el Capítulo I se recopilan los antecedentes teóricos que se han aplicado a nuestro trabajo. Se parte del concepto de deformación homogénea, sus propiedades en general; se indica dentro de ese mismo capítulo como la dilatación térmica está considerada como caso particular de la citada deformación en los distintos sistemas cristalinos, subrayándose las características de la dilatación en cada uno de ellos.

En nuestro caso hemos trabajado en cristales trigonales, monoclínicos y triclínicos. Para cada sistema el tensor de la dilatación queda definido por determinados elementos: dos en el trigonal, cuatro en el monoclínico y seis en el triclínico. La localización de tales elementos ha constituido una parte muy esencial de esta Memoria Doctoral.

En el Capítulo II se describen los métodos de trabajo basados en la técnica de Weissenberg para la obtención de los coeficientes de dilatación por difracción de Rayos X. Esta técnica se basa en la determinación del cam-

bio en el ángulo de difracción θ_{hkl} originado por la variación del espaciado d_{hkl} como consecuencia de un cambio en la temperatura.

El coeficiente de dilatación α_{hkl} según la normal a un plano reticular hkl cuyos espaciados son $d_{hkl}^{t_1}$ y $d_{hkl}^{t_2}$ a las temperaturas t_1 y t_2 , respectivamente, viene dado por

$$\alpha_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{t_1} - d_{hkl}^{t_2}}{d_{hkl}^{t_1}(t_1 - t_2)} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}^{t_1} \Delta t} \quad (1)$$

La precisión en las medidas depende simplemente de la precisión con que se midan las temperaturas y los espaciados d_{hkl} . Por tanto, interesa tomar reflejos cuyo ángulo θ sea cercano a 90° , y utilizar un chasis de diámetro no pequeño.

Una dificultad práctica en el caso de cristales orgánicos, cuya agitación térmica es considerable ya a temperatura ambiente, es la gran debilitación de las intensidades de los reflejos para $\sin \theta > 0.5$, radiación X de Cu. Debido a este hecho, el tiempo de exposición se ha de aumentar considerablemente a alta temperatura e incluso a temperatura ambiente.

Tratándose de un cristal anisótropo, un método conveniente es el de Weissenberg, puesto que en una misma fotografía se obtienen los reflejos de planos correspondientes a una zona dada. Si en una misma película se obtiene a temperatura ambiente un Weissenberg de un ecuador de un cristal y a continuación, desplazando el chasis unos 6 milímetros, por ejemplo, se impresiona otro Weissenberg



estando el cristal a otra temperatura, se obtienen los re
flejos equivalentes desplazados 6 milímetros a lo largo
de m. Midiendo los espaciados de los reflejos producidos
a las dos temperaturas se calcula fácilmente la dilata-
ción α_{hkl} correspondiente a cada plano (hkl) mediante
(1). En un cristal trigonal para obtener los dos coefi-
cientes principales de dilatación basta con conocer dos
cambios de espaciado de dos planos no paralelos entre sí
(con tal que no pertenezcan a la zona 0001). En un cris-
tal monoclinico, para obtener los tres coeficientes prin-
cipales de dilatación y su orientación con respecto a los
ejes cristalográficos basta con conocer los cambios de es
paciado de cuatro planos no paralelos entre sí. Ahora
bien, teniendo en cuenta que los datos experimentales se
obtienen con cierto error, interesa utilizar el mayor nú-
mero de datos posibles, y aplicar después el método de
los cuadrados mínimos con el fin de obtener la cuádr
ica teórica de los coeficientes de dilatación que mejor se
ajuste a los datos experimentales. Los datos experimenta-
les se obtienen a partir de dos Weissenberg, uno 010₀ y
el otro 001₀ (o bien 100₀). En un cristal triclinico
para obtener los tres coeficientes de dilatación y la
orientación basta conocer los cambios de espaciado de seis
planos no paralelos entre sí tal como se detalla en la
Memoria Doctoral.

En el Capítulo III se indican los datos obtenidos
en las experiencias realizadas así como su relación con
la estructura. Para ello se dan los elipsoides de la dila
tación correspondientes a cada sustancia y sus direcciones
su orientación en el espacio cristalino; así como las in-
tersecciones del elipsoide con los planos principales del
cristal.

Se señala el proceso empleado para el estudio de la deshidratación en el ácido oxálico dihidratado y se comparan los datos suministrados por las experiencias realizadas con la gráfica correspondiente, obtenida mediante A.T.D.

Al referirnos a los ácidos adipico y succínico se señala el procedimiento empleado para deducir las posiciones moleculares correspondientes a cada temperatura experimentada, procedimiento que viene dado en función de la dilatación térmica sufrida por dichas sustancias y por la estructura. El mecanismo pues de la dilatación parece ser debido: a) A la variación de las distancias entre los O de los grupos carboxílicos vecinos pertenecientes a moléculas vecinas unidas por el citado puente de H y. b) A la variación del volumen de vibración de la molécula con el cambio de temperatura.

En este capítulo se incluyen varios cuadros cuyos datos permiten la obtención por mínimos cuadrados de algunas de las traslaciones fundamentales de las sustancias estudiadas, pudiéndose comprobar que el acuerdo existente entre los valores obtenidos para tales parámetros mediante las técnicas de Weissenberg y la usual de Debye-Scherrer es de elevado grado, como lo prueba el hecho de haberse calculado algunas de las traslaciones fundamentales por el procedimiento de los mínimos cuadrados y diferir tan solo en el orden de las milésimas con los valores obtenidos por el método de Debye.

En el Capítulo IV se detallan las conclusiones que el trabajo así sistematizado ha permitido obtener. Entre otras, indicaremos aquí que en los cristales monoclinicos el número de dilatación corresponde al eje c, el cual

coincide con la dirección de las columnas moleculares unidas por puentes de H. En las otras direcciones según las cuales prevalecen las fuerzas de Van der Waals es más grande la dilatación térmica, siendo máxima para la dirección de la bisectriz obtusa que el empaquetamiento molecular condiciona en las sustancias estudiadas.

Al estudiar la sustancia monoclinica, ácido oxálico dihidratado, encontramos que en su estructura puede apreciarse una disposición helicoidal de sus moléculas independientemente de su marcada estructura en cadena, y precisamente en la dirección del eje helicoidal se producía el máximo de la dilatación térmica. Para estudiar con más datos la influencia de los ejes helicoidales estudiamos la dilatación térmica en una sustancia cristalina, el bencilo, que posee entre otros elementos de simetría un eje senario helicoidal.

Este estudio nos permitió saber que en la dirección del eje helicoidal se encontraba el máximo de la dilatación térmica: el conjunto de datos confirma la suposición de que las direcciones cristalográficas coincidentes con tales tipos de ejes son fuertemente anisótropas.

El estudio en la otra sustancia no monoclinica, ácido salónico, nos permitió ver confirmadas los supuestos que indicamos más arriba en una sustancia triclinica, es decir: el máximo de la dilatación coincide con la dirección de la bisectriz obtusa condicionada por el empaquetamiento molecular y que el mínimo coincide con la dirección de las cadenas.

En el Capítulo V se da una relación bibliográfica de los trabajos consultados y de aquellos que por su contenido tienen un estrecho parentesco con la labor a la que se refiere la presente Memoria Doctoral.

CAPITULO I

GENERALIDADES

GENERALIDADES ESTRUCTURALES DE LOS CRISTALES ORGANICOS

De los cuatro tipos de sólidos: iónicos, metálicos, covalentes y moleculares, estos últimos son los más numerosos (especialmente los cristales orgánicos) y, por tanto, su estudio detallado es del máximo interés. Frente a la sencillez general de las estructuras de los demás tipos, los cristales moleculares tienden a estructuras complejas. Esto es debido a que en los primeros la estructura depende de simples relaciones atómicas y, en general, se basan en tipos de coordinación. Por el contrario, la estructura de cristales moleculares depende de la forma de las moléculas y ésta determina las condiciones de empaquetamiento. Por esta razón, en los cristales moleculares las dimensiones reticulares fundamentales son mayores en general que en los otros tipos de cristales y llegan a alcanzar valores extremos como en los cristales de virus y proteínas! Por otra parte, como la unidad estructural es la molécula y no el átomo, no existe, en general, correlación entre dimensiones reticulares y distancias interatómicas en la molécula. Así se pueden empaquetar moléculas de formas y tamaños muy diversos en celdas

idénticas, con lo que las dimensiones de éstas no tienen estricta relación con las de aquellas.

La distancia normal entre átomos unidos por tipos de enlace iónico o covalente está comprendida entre 1 y 2 Å. Por el contrario, la distancia entre átomos de moléculas distintas y vecinas es del orden de 3 a 5 Å, lo que indica que las fuerzas moleculares son mucho más débiles que las iónicas o covalentes. Por esta razón, el empaquetamiento molecular nunca es un empaquetado sensu stricto y deja muchos huecos vacíos. Se puede decir que los cristales son el resultado del apilamiento de las moléculas que lo forman. Estas unidades moleculares pueden enlazarse de manera muy diversa para formar el edificio cristalino, pero esta diversidad, al venir condicionada por la forma de la molécula, puede reducirse a una simbólica esquemática.

La característica común de los cristales moleculares consiste en la diferencia pronunciada entre las fuerzas de enlace de los átomos que forman la molécula y las fuerzas que unen las moléculas entre sí. Las fuerzas intramoleculares son covalentes, mientras que las intermoleculares son fuerzas residuales que resultan, como todo enlace, del compromiso entre fuerzas

de atracción (fuerzas de atracción de Van der Waals) que actúan a distancias relativamente grandes y de repulsión (denominadas, a su vez, de repulsión de Van der Waals) que surgen al aproximarse demasiado las moléculas entre sí.

Aun cuando los cristales moleculares se caracterizan por la presencia del enlace de Van der Waals como enlace fundamental, se pueden distinguir dos tipos estructurales fundamentales. En unos cristales, el único enlace existente entre moléculas es el clásico de Van der Waals, con lo que las moléculas se apilan simplemente conforme a su forma y tamaño. El enlace es simplemente residual. Las sustancias son generalmente volátiles y de bajo punto de fusión como el naftaleno.

En otras sustancias, las moléculas poseen grupos atómicos fuertemente electronegativos con átomos de H reemplazables, tales como los grupos carboxilo e hidróxido. En este caso, en ciertas direcciones, y precisamente a través de estos grupos, se establecen enlaces fuertes compartiendo las dos moléculas los H reemplazables, con lo que la distancia entre átomos de moléculas vecinas se acorta considerablemente. Es el enlace mediante puente de hidrógeno, que juega por su fuerza un papel decisivo en la morfología estructural del cristal. Los cristales son más quebradizos y

tienen, en general, puntos de fusión más elevados que los anteriores.

PRINCIPIOS QUE REGULAN SU MORFOLOGIA ESTRUCTURAL

En ausencia de enlace iónico o de puentes de hidrógeno, la estructura viene determinada exclusivamente por la forma de la molécula y por el enlace de Van der Waals. Estas fuerzas, difieren esencialmente de las covalentes en el sentido de no ser dirigidas, sino que emanan del centro de la molécula en todas direcciones; por lo tanto, pueden considerarse fuerzas centrales. Además, estas fuerzas son mucho más débiles que las de enlace covalente o iónico, de donde los cristales son blandos y de punto de fusión relativamente bajo.

En el problema de la estructura de los cristales orgánicos hemos de tener en cuenta tres aspectos la forma de la molécula aislada, que en realidad no tiene por qué ser idéntica a la de la molécula en el campo cristalino (aunque no parecer ser muy diferente), la deformación de las distancias intramoleculares de

las moléculas que forman el cristal, y finalmente, el empaquetamiento reticular. Los dos primeros efectos parecen pequeños y, por tanto, no hace falta considerarlos en general. Por el contrario, es importante considerar el empaquetado.

Según Kitaigorodskii () un cristal orgánico es un empaquetado de cuerpos de forma bien definida, de tal manera que las partes salientes de una molécula se encajan en las entrantes de la vecina.

En empaquetamiento responde evidentemente a la necesidad de energía libre mínima, pero es difícil determinar teóricamente este punto, pues intervienen la naturaleza de los átomos que forman las moléculas, el momento dipolar de los enlaces, las polarizabilidades, etc. No obstante, a pesar de esta aparente complejidad, es la forma de la molécula la que determina directamente el tipo de empaquetado, y el mínimo energético se logra cuando el apilamiento molecular es más compacto, cuando la molécula ocupa lugares de mayor simetría en la celda (compatible, claro está, con la simetría propia de la molécula) y en consecuencia se aumenta la simetría total del cristal. No hay duda que la existencia de un número de moléculas independientes en

la celda aumenta la energía libre, y, por tanto, la corriente es que exista una sola molécula independiente en la celda.

Kitaigorodskii ha demostrado que la conservación del centro de simetría en un cristal no introduce sacrificios en el empaquetado y que, por tanto, las moléculas centrosimétricas mantienen esta operación de simetría en el cristal. El caso es distinto cuando la molécula tiene un eje 2 o un plano σ . Aquí la conservación de estos elementos de simetría introduce en general una pérdida de la densidad del empaquetado. Estos elementos de simetría se conservan sólo si el empaquetado no sufre demasiado. Por último, la conservación de una simetría mayor contenida en la molécula está unida a una considerable pérdida de densidad de empaquetamiento y no es provechosa desde el punto de vista energético.

Kitaigorodskii afirma también que la energía interna de un cristal constituido por moléculas depende básicamente del empaquetado de las mismas, y la simetría de la distribución de las moléculas viene expresada sólo por la entropía. Este proviene del carácter "local" de la interacción molecular. La energía

interna es la suma de las interacciones elementales de las secciones "superficiales" de las moléculas. Según ello, la simetría de la disposición de las moléculas no afecta a la energía interna, pero sí a la entropía que crece con el aumento de simetría, porque el "volumen" de vibración de la molécula aumenta al propio tiempo. Hay que tener en cuenta que el volumen de vibración de la molécula no aumenta solamente con el cambio de simetría. Por tanto, un aumento en la entropía no tiene por qué venir acompañado por un aumento de simetría.

Por otra parte, las condiciones de orientación que los ángulos de valencia de los átomos polivalentes imponen a la molécula, pueden conducir en ciertos casos a la formación de verdaderos huecos en la estructura, con la doble consecuencia de bajar la densidad y permitir englobar moléculas extrañas. Estos compuestos han sido denominados por Powell () elatrados y se describen más adelante.

TIPOS ESTRUCTURALES DE CRISTALES ORGANICOS

Los compuestos estrictamente moleculares corresponden a una serie muy sencilla de tipos estructu-

rales, aun cuando sus moléculas pueden presentar las formas más variadas. Pueden clasificarse de manera sencilla en los siguientes tipos (Auerós y Canut ())

a) Las fuerzas de Van der Waals son predominantes.-

1) Cristales formados por moléculas casi esféricas unidas por enlaces de Van der Waals, en cuyo caso las estructuras son sencillas. La hexamina $C_6H_{12}N_4$ constituye un ejemplo característico. Las moléculas tienen independencia dentro del cristal, siendo la distancia más corta que separa los grupos CH_2 de dos moléculas vecinas de 3.72 \AA . El cristal puede ser descrito como formado por moléculas esféricas unidas por puentes de H muy débiles dispuestas en una estructura tipo $ClCs$, ya que forman una red cúbica centrada en el interior. Estos enlaces por puentes de H son tan débiles que puede considerarse que las moléculas poseen cierta independencia en el cristal.

2) Cristales formados por moléculas también independientes, pero que tienen forma anisótropa. Las moléculas de naftaleno $C_{10}H_{10}$, por ejemplo, forman dos anillos bencénicos regulares planos y están colocadas en la celda cristalina según dos orientaciones simétricas. En este caso, la estructura depende de la secuencia de

empaquetado compatible con la forma de las moléculas.

b) Los puentes de hidrógeno determinan el tipo estructural.- Los puentes de H en unos casos determinan alineaciones de moléculas alargadas, en otros unen moléculas de un mismo plano, o finalmente, enlazan las moléculas dando lugar a engarces tridimensionales.

1) Cristales formados por moléculas en cadenas' En este caso, la estructura depende del apilamiento de estas cadenas. En los ácidos dicarboxílicos, las moléculas se disponen formando cadenas paralelas. Las moléculas de una misma cadena se unen por puentes de hidrógeno, de manera que prácticamente forman alineaciones infinitas, y las diferentes alineaciones cadena-cadena están enlazadas por enlaces de Van der Waals.

2) Cristales con moléculas que se unen en capas. El pentritol es un caso típico. La celda es tetragonal y las moléculas son alabeadas y se disponen formando estratos a 0 y a 1/2 de la traslación c. Dentro de la misma capa, las moléculas se unen entre sí por puentes de hidrógeno que enlazan los átomos de O en grupos cuadrados de 2.69 Å, mientras que las diferentes capas están sólo unidas por enlaces de Van der Waals.

3) Cristales formados por moléculas que se unen forman

530475589X

de engarces tridimensionales. El ácido oxálico dihidratado es un representante de este tipo estructural. También goza de ciertas propiedades del tipo 3) por formar cadenas helicoidales de moléculas planas unidas por puentes de hidrógeno a través de las moléculas de agua. Este enlace es de tal tipo que cada agua se une a dos oxígenos de dos moléculas diferentes de la cadena y a otro oxígeno a una molécula de oxálico de otra cadena, de forma que el engarce es tridimensional. Las cadenas helicoidales están distribuidas en la celda según dos orientaciones simétricas.

ESTRUCTURAS CON MOLECULAS AISLADAS

El grupo más importante de cristales orgánicos con moléculas aisladas está constituido por los hidrocarburos condensados con configuración plana, como naftaleno $C_{10}H_{10}$, antraceno $C_{14}H_{14}$, pirano $C_{16}H_{16}$, coroneno $C_{24}H_{20}$, etc. Aparte de la importancia que el estudio de estas estructuras ha tenido y tiene en la determinación del valor de la distancia y orden de enlace en compuestos covalen-

tes, tienen el interés de marcar unos tipos muy sencillos de estructuras. En todas estas estructuras, las moléculas se disponen según dos orientaciones de tal manera que el empaquetamiento de las moléculas no es un simple apilamiento, sino una secuencia en zigzag de las mismas. Es indudable que esta secuencia es una necesidad estructural del cristal, pues es la forma de asegurarse una cohesión al evitar el deslizamiento de unas moléculas sobre otras.

Todas estas moléculas son planas y tienen ritmo exagonal, siendo la distancia mínima C-C comprendida entre 1.35 y 1.45 Å de acuerdo con el carácter del enlace.

En ciertos casos la celda contiene cuatro moléculas, de tal manera que éstas se agrupan por pares centrosimétricos.

ESTRUCTURAS CON PUENTES DE HIDROGENO

Cuando en una estructura molecular existen enlaces por puentes de hidrógeno u otro tipo de uniones fuertes entre las moléculas, el tipo estructural viene definido por su presencia. En este caso se en-

encuentran moléculas que tienen grupos carboxílicos, hidróxilos o aminos. Las distancias mínimas entre los grupos de moléculas distintas se acortan en este caso en cerca de 1 Å menos que la distancia normal.

Tres tipos estructurales vamos a considerar aquí. El caso de los ácidos y alcoholes alifáticos, que dan lugar a estructuras con cadenas; el caso del pentaeritritol, que da lugar a una estructura en capas, y el caso de enlaces en tres direcciones, como el ácido oxálico dihidratado.

ESTRUCTURAS EN CADENAS

En una celda alifática la característica fundamental es la periodicidad de la misma, la cual se encuentra tanto en los hidrocarburos alifáticos como en los ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y alcoholes. En los ácidos monocarboxílicos el efecto cadena se manifiesta más que en los hidrocarburos de cadena larga, porque las moléculas se unen por pares a través de puentes de hidrógeno entre los grupos ácidos de la molécula. En los ácidos dicarboxílicos este efecto es mucho más pronunciado, puesto que se forman cadenas

infinitas por la alineación y subsiguiente enlace por sus extremos de las moléculas de estos ácidos.

En todos estos casos los cristales están formados por cadenas paralelas o casi paralelas de moléculas cuyos grupos carboxílicos se hallan en planos alternos en la estructura. Es interesante a este respecto lo que sucede con los ácidos dicarboxílicos. El tipo estructural depende del número de carbonos de la cadena. Así se distinguen dos tipos: los ácidos pares $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{\text{par}}-\text{COOH}$ y los ácidos impares $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{\text{impar}}-\text{COOH}$. En los ácidos pares la molécula posee un centro de simetría que se conserva en la celda elemental. Todos ellos pertenecen al grupo $P2_1/a$. Por el contrario la molécula de los ácidos impares no contiene centro de simetría, y el apilamiento de las moléculas se hace de tal manera que surgen ejes binarios helicoidales entre moléculas vecinas, y el grupo espacial es $12/a$. Como en ambos casos la cadena se extiende según el eje c del cristal, la dimensión c , depende del número de átomos de la molécula.

Cuando la estructura viene definida por una alineación de unidades idénticas, como en las sustancias que venimos tratando el grupo CH_2 , éste de-

termina un volumen elemental que por adición fija las dimensiones cristalográficas. Este volumen elemental es en realidad una subceldilla de la celda general y su simetría más corriente es de r6mbica.

ESTRUCTURAS EN HOJAS TRIDIMENSIONALES

Los enlaces de hidr6geno entre las mol6culas pueden ser de tipo que independicen en la estructura verdaderos pisos de mol6culas, y as6 la estructura se hace en hojas. Un ejemplo claro lo tenemos en el pentaeritritol $C(CH_2OH)_4$. La mol6cula tiene una forma alabeada, pero se enlazan entre s6 en un plano y la estructura no s6lo es hojosa sino polar, con lo que se confiere al cristal muchas caracter6sticas especiales (Amor6s ()).

Estructuras de tipo tr6dimensional se logran tambi6n con puentes de hidr6genos en direcciones distintas del espacio, como en el 6cido ox6lico dihidratado, $COOH-COOH \cdot 2H_2O$. La mol6cula es centrosim6trica y plana y se enlaza con sus vecinas a trav6s de puentes de hidr6geno que interesa a las mol6culas de

agua que existen en la estructura. Como las moléculas de ácido oxálico se distribuyen a lo largo de cadenas en que cada plano de la molécula se halla a casi 90° de la inmediata, los enlaces de hidrógeno son alternativamente en direcciones distintas del espacio y el resultado final es una estructura de engances tridimensionales.

Los cristales en los que se presenta el puente de hidrógeno se caracterizan por poseer puntos de fusión más elevados que los que sólo presentan enlaces de Van der Waals. Por ejemplo, el pentaeritritol funde a los 253°C , mientras que el naftaleno, de peso atómico similar, lo hace a los 80°C ; la benzoquinona sin puentes de H, funde a los 115°C , mientras que la hidroquinona, similar a aquella, lo hace a los 171°C . La distancia entre los oxígenos extremos del puente está comprendida entre los 2.5 y 2.8 Å. Como la distancia normal O-H es de 0.96 Å en la molécula gaseosa (agua o alcohol) se necesitaría, si el puente fuera simétrico, un incremento en dicha distancia para pasar de la normal de 0.96 Å a los 1.38 Å del puente de hidrógeno. Las moléculas solucionan este punto estaleciendo un puente de hidrógeno. Las moléculas se

lucionan este punto estableciendo un puente de hidrógene asimétrico en que el H está más cerca del oxígeno que contiene el OH que del O del grupo carbonilo.

CAPITULO II

METODOS DE TRABAJO

INTRODUCCION

A partir de la difracción de rayos X, el método experimental en la determinación del elipsoide de la dilatación térmica se basa en encontrar los ángulos θ_{hkl} (ángulo de difracción a las dos temperaturas en las que se experimenta); ángulos originados por la variación del espaciado d de la familia de planos hkl como consecuencia del cambio de temperatura experimentada.

El coeficiente de la dilatación térmica según la dirección perpendicular a la familia de planos hkl , una vez conocidos los espaciados d_{hkl} a las dos temperaturas experimentales t_1 y t_2 viene dado por la siguiente expresión:

$$\alpha_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{t_1} - d_{hkl}^{t_2}}{d_{hkl} (t_1 - t_2)} = \frac{\Delta d_{hkl}}{\Delta t \cdot d_{hkl}^{t_1}} \quad (1)$$

Por consiguiente, para aplicar esta fórmula solamente es necesario conocer el incremento del espaciado que ha experimentado la familia de planos hkl y el incremento experimentado por la temperatura. Todos

estos datos son obtenidos experimentalmente empleando las técnicas de Weissenberg cuya mecánica describimos a grandes rasgos a continuación.

TECNICAS DE WEISSENBERG

Se han utilizado dos técnicas, según las experiencias tuvieran por objeto calcular partiendo de la temperatura ambiente la variación de los espaciados que experimenta una familia de planos al aumentar o al descender la temperatura.

En el primer caso se ha utilizado una cámara Weissenberg, vertical construida en el Departamento de Cristalografía Física del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y descrita por Amorós, Guibert, Canut y Arrese (1).

El radio del chasis cilíndrico utilizado en la obtención de los foto-diagramas es de 43,20 mm. El tubo de rayos X empleado ha sido de las siguientes características: Philips, anticátodo de Cu, con filtro de Ni, trabajando a 40 KV y 20 mA, estabilizado todo con un aparato Sorensen.

Mediante un horno de níquel del tipo descrito por Dent y Taylor (2) especialmente adaptado al goniómetro de la cámara se logran las altas temperaturas a las cuales es sometido el cristal-problema.

La regulación y control de la temperatura deseada se logra mediante un variac que recibe una corriente constante suministrada por un estabilizador de saturación.

El horno de níquel utilizado solo permite obtener temperaturas de hasta 500°C, por encima de esta temperatura el horno se perfora.

Mediante un aparato registrador Brown-Honeywell es posible medir el incremento experimentado por la temperatura, este registrador está conectado con un termopar de Cu-constantan cuyas dos soldaduras se colocan: una en hielo y la otra a 1 mm aproximadamente del cristal en estudio, que en esta técnica está en el interior del horno. La diferencia de temperaturas en las soldaduras del termopar origina una corriente muy débil cuya fuerza electromotriz la acusa el aparato Brown-Honeywell; mediante un mecanismo de relojería acoplado a una aguja inscriptora se produce una

gráfica continua que indica en cada instante la temperatura del cristal en la experiencia.

Para la producción de temperaturas por debajo de la ambiente y su utilización en la técnica de Weissenberg, consiste en hacer incidir una corriente de nitrógeno seco sobre el cristal montado en el goniómetro.

Se logra su enfriamiento y desecación haciendo pasar al nitrógeno a través de tubos y serpentines sumergidos en vasos Dewar que contienen aire líquido. El empleo de aire líquido como único medio de refrigeración se utiliza en el Laboratorio de Cristalografía Física ya que en el mismo funciona un generador de aire líquido Philips.

La regulación de la temperatura se logra graduando la presión de salida del gas nitrógeno de la bombona; para ello se dispone de un manómetro que en cada instante nos marca la presión de salida. Graduando convenientemente el flujo del nitrógeno se consigue cualquier temperatura del intervalo comprendido entre -50°C y -185°C .

El control y registro de la temperatura se ponen de manifiesto en el registrador Brown-Moneywell.

de modo análogo al descrito para la técnica de alta temperatura.

En ambos casos fué utilizada para la obtención de las foto-diagramas película radiográfica Kafe ultrasensible.

TECNICA DE OBTENCION E INTERPRETACION DE LAS FOTO-DIAGRAMAS WEISSENBERG

La técnica empleada en la obtención de las foto-diagramas para que los datos obtenidos en las mismas, presenten las máximas garantías de exactitud se basa en el siguiente proceso:

1°) Elección del cristal a estudiar- Se han elegido siempre de pequeño tamaño (del orden de $0,5 \times 0,5$ mm² de sección) con el fin de que la absorción por parte del cristal sea mínima.

Como durante la exposición del cristal a la acción de un haz de rayos X, se mantiene en constante movimiento de giro, habrán de tenerse en cuenta la forma y el tamaño del ejemplar, con objeto de lograr los mejores diagramas.



Se preferirán cristales prismáticos, alargados según el eje de giro, o bien tallados en forma de cilindro, para que el factor de absorción sea constante en cualquier posición y pueda despreciarse.

El tamaño más conveniente que ha de tener un cristal que se irradia se puede deducir de la relación entre la intensidad del rayo incidente I_0 y la del emergente I_1 . Esta relación será de forma exponencial y obedeciendo a la ley de Lambert, dado el poder absorbente del ejemplar:

$$\frac{I_0}{I_1} = k \cdot e^{\mu g}$$

(g es el espesor del cristal y μ su coeficiente de absorción lineal, k es una constante de proporcionalidad).

Como la cantidad de radiación desviada hacia una mancha crece con el grosor del cristal y con el volumen del mismo, esto es, con g^2

$$\frac{I_0}{I_1} = k \cdot e^{-\mu g^2}$$

$$I_0 = I_1 k e^{-\mu g^2}$$

El máximo de esta función será

$$\frac{d}{dg} I_0 = kI_2 (2ge^{-\mu g} - g^2 \mu e^{-\mu g}) =$$

$$= kI_1 e^{-\mu g} g (2 - g\mu)$$

$$kI_1 e^{-\mu g} g (2 - g\mu) = 0$$

$$2 - g\mu = 0$$

$$g = \frac{2}{\mu}$$

Naturalmente, este espesor óptimo se refiere al cristal enteramente iluminado por el haz de rayos X.

El coeficiente de absorción lineal depende de la composición química del cristal, de su densidad, y de los valores de los coeficientes de absorción volumétrica, a su vez, funciones de la composición química y de la longitud de onda de los rayos X empleados.

Estos coeficientes de absorción volumétrica de los elementos se hallan en las "Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen", pág. 377 para los valores de λ más empleados.

2°) Montaje del cristal.- Tanto para las experiencias a realizar a altas temperaturas como a bajas, el cristal se fija, al extremo de una varilla de vidrio pirex, que a su vez está fija por el otro extremo a una cabeza goniométrica. La fijación del cristal a la varilla y de ésta a la cabeza goniométrica se hace mediante cemento dental, para evitar al máximo la alteración que produce el cambio de temperatura.

3°) Obtención de un Laue-diagrama.- Mediante la interpretación de este diagrama obtenido con el cristal en posición fija es posible conocer el grado de perfección de la muestra elegida. En caso de imperfecciones notables se procederá a elegir una nueva muestra.

4°) Centraje del cristal.- Para el centraje se utiliza el método del cristal oscilante; con este método es posible situar en el espacio la muestra cristalina según la dirección cristalográfica deseada. Ello se consigue aplicando las oportunas correcciones a la cabeza goniométrica; siendo precisa para realizar estas correcciones la información que suministran en cuanto a posición espacial los diagramas oscilantes.

Una vez se considera centrado, se comprueba el centrado realizando una foto-diagrama, haciendo que en el momento de la exposición el cristal gire completamente y constantemente en torno a la presunta dirección elegida. La interpretación de la foto-diagrama permite asegurarse sobre la dirección escogida.

5°) Antes de aplicar la técnica de alta temperatura, se calienta el cristal durante treinta o cuarenta minutos a una temperatura próxima a la de la experiencia y después de enfriado se realiza una foto diagrama doble oscilante para ver si se ha descentrado, en cuyo caso se procede a realizar la oportuna corrección.

6°) Para aplicar al cristal la técnica de baja temperatura, se han cubierto los cristales con una capa de acetato de celulosa, o de celulosa disuelta en acetona, sustancias que no atacaren los cristales y que los protegían de disolverse, por condensación del vapor de agua atmosférico en las caras del cristal al se meterlos a tan bajas temperaturas.

7°) A partir de este cristal centrado, se obtuvieron las foto-diagramas de Weissenberg a la temperatura

ra ambiente del Laboratorio; se colocan unas pantallas metálicas de modo que solo se obtienen los reflejos de un nivel ecuatorial. La experiencia se realiza durante seis o siete horas, para deducir el tiempo necesario de exposición. Ya la intensidad de la difracción de Bragg, en la foto-diagrama, depende: 1° de la estructura cristalina, 2° de la temperatura, siendo mayor la intensidad cuanto menor es la temperatura.

Debido a este hecho la exposición de las experiencias realizadas a baja temperatura es de menor duración que la realizada para las experiencias de elevada temperatura.

8°) Conocida pues la posición de los (hkl) por la observación de la foto-diagrama Weissenberg, se realiza una nueva experiencia según la misma técnica, que consiste en superponer dos exposiciones; la primera realizada a la temperatura ambiente, con el tiempo preciso y después de desplazar verticalmente el chasis 6 u 8 mm, se procede a realizar la segunda exposición cuando el cristal está a la temperatura de la experiencia. El desplazamiento del chasis evita la posibilidad de superposición de reflejos correspondientes a ambas temperaturas (Fig. 1).

Fig. 1

Foto-diagrama Weissenberg. El desplazamiento del chasis evita la posibilidad de superposición de los reflejos correspondientes a las temperaturas a que se realiza la experiencia.

9°) Una vez llegado a este punto, se realiza una foto-diagrama de cristal giratorio para comprobar si durante la experiencia permaneció centrado, si por alguna circunstancia se hubiera descentrado sería preciso repetir la experiencia.

10°) Comprobada la invariabilidad del eje se procede a la interpretación de la foto-diagrama Weissenberg consistente en la identificación de los ejes del ecuador correspondiente y la de cada uno de los reflejos, procediendo a darles la correspondiente notación.

Para la localización de los ejes, aparte de la simetría general del diagrama, que ya los hace prever; una vez calculada una de las traslaciones midiendo los espaciados la otra traslación estará situada a la distancia que imponga el valor del ángulo recíproco correspondiente, teniendo presente que a cada milímetro le corresponden dos grados. Para esta labor se traslada el diagrama a un papel transparente y en él se trazan los ejes y el ecuador, tomando como patrón una falsilla Weissenberg, trazando las paralelas a las curvas de dicha falsilla, que pasen por los reflejos de la foto-diagrama. Realizado esto, para una posición

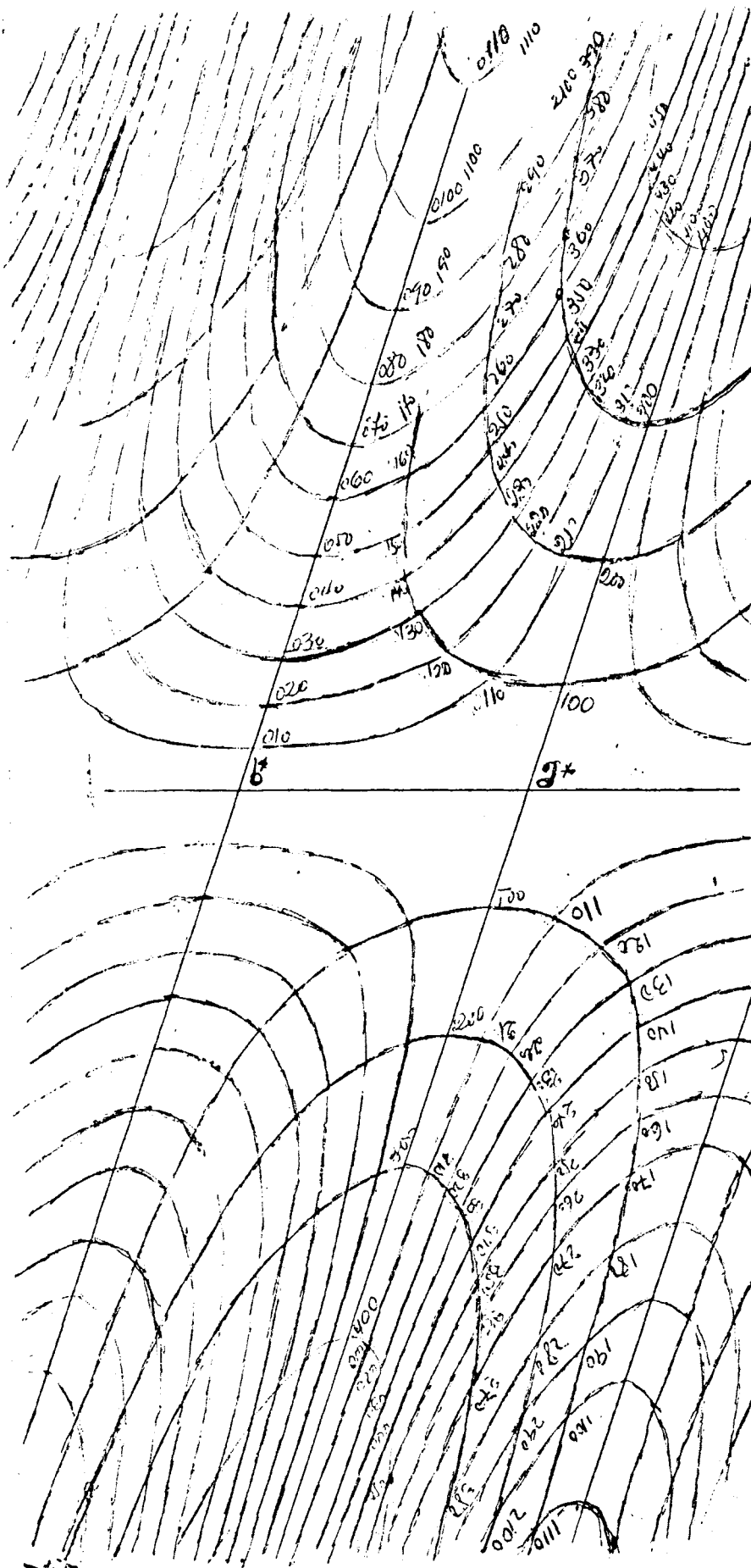


Fig. 1 (bis)

Plantilla transparente que permite determinar la posición de los (hkl) en el diagrama Weissenberg.

se desplace el conjunto sobre la falsilla a lo largo del ecuador tantos grados como indique el ángulo recíproco y se repite el trazado de las curvas. Como conocemos, por otra parte, las extinciones de cada sustancia, que nos vienen dadas en las Tablas Internacionales de Cristalografía, podemos trazar también las paralelas correspondientes a los reflejos extinguidos como si realmente existiesen. Bastará contar el número de líneas sobre cada eje para tener las coordenadas h , k o l correspondiente de cada reflejo, (Fig. 1).

METODO DE CALCULO

En la Fig. 1 vemos como hay dos reflejos correspondientes al plano (hkl) a las dos temperaturas; en general hay cierta distancia entre los dos reflejos equivalentes; esa distancia permite calcular la variación de los espaciados en función de la medida de los ángulos de difracción que forman dichos reflejos, ya que dichos ángulos vienen dados por las siguientes relación:

$$\frac{360^\circ}{40} = \frac{2\pi R}{2\pi_1}$$

de la que

$$\theta = \frac{45^\circ}{\pi R} \cdot 2\pi_1 \quad (2)$$

Siendo R el radio del círculo y $2\pi_1$ la distancia que se para a los reflejos de la misma notación y que es la que medimos experimentalmente.

Aplicando la ley de Bragg, una vez conocido el hkl correspondiente tenemos:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

expresión que nos permite calcular de modo inmediato d_{hkl}

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin \theta_{hkl}} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{n}{\sin \theta_{hkl}} \quad (3)$$

en la que n indica el orden de los reflejos medidos.

En nuestra técnica hemos obtenido en cada película dos diagramas superpuestos correspondientes a temperaturas ambiente y alta o baja; por consiguiente una vez medidos y aplicando la ley de Bragg podemos

nos establecer sendas parejas de valores de $d_{hkl}^{x_1}$ y $d_{hkl}^{x_2}$ para cada reflejo (hkl) de modo inmediato establecemos las diferencias de estos valores a las cuales llamamos Δd_{hkl} , que es lo que buscamos.

Conoquiera que en una misma experiencia se obtienen numerosos datos precedentes de otras tantas parejas de reflejos equivalentes y de la misma zona cristalográfica es posible aplicar el método de los mí nimos cuadrados como a continuación se expone y de este modo se obtienen los coeficientes teóricos que mejor se ajustan a los valores experimentales.

EXPRESION DEL COEFICIENTE DE DILATACION

La ecuación de segundo grado

$$d_{hkl}^2 = a_{11}c_h^2 + a_{22}c_k^2 + a_{33}c_l^2 \quad (*)$$

es la expresión general del tensor de dilatación y representa la superficie correspondiente a dicho coeficiente en función de los tres coeficientes principales a_{11} , a_{22} y a_{33} y de los cosenos directores c_h , c_k y c_l , que la dirección \vec{s}_{hkl} forma con los ejes XYZ.

ortogonales entre sí.

Puesto que el coeficiente de dilatación se define según la perpendicular al plano y las medidas de los espaciados se realizan mediante los rayos X, u utilizaremos el concepto de red recíproca para situar en ella la cuadrática expresión del fenómeno de la dilatación en el cristal.

En la presente Memoria se ha estudiado el fenómeno de la dilatación térmica en sustancias cristallizadas en los sistemas hexagonal, monoclinico y triclínico.

En el primer caso; cristales exagonales, los anteriormente citados ejes XYZ de la cuadrática de la dilatación térmica están dispuestos en el espacio del modo siguiente: Z coincidente con 0001 y X e Y juegan en el plano de isotropía del cristal.

Los coeficientes principales α_{11} , α_{22} y α_{33} que se dan en esta Memoria y que coinciden en dirección con los tres ejes principales tomados en el orden x, y, z.

La intersección de la cuadrática ϵ con el plano 100, viene expresada del modo siguiente:

$$a_{0kl} = a_c (1 - \cos^2 \phi) + a_b \cos^2 \phi \quad (5)$$

Siendo el ángulo que el vector recíproco $\vec{s}_{(0kl)}$ forma con el eje OY de la cuádrlica.

Para el cálculo de los valores teóricos de a_c y a_b hemos aplicado el método de los mínimos cuadrados. Para cada reflejo se verifica:

$$s_{(0kl)}^2 = a_{0kl} - a_c (1 - \cos^2 \phi) - a_b \cos^2 \phi$$

derivamos parcialmente esta expresión con respecto de a_b y a_c , tendremos:

$$\frac{\partial s_{0kl}^2}{\partial a_c} = 2 - a_{0kl} (1 - \cos^2 \phi) + a_c (1 - \cos^2 \phi)^2 + a_b \cos^2 \phi (1 - \cos^2 \phi)$$

$$\frac{\partial s_{0kl}^2}{\partial a_b} = 2 - a_{0kl} \cos^2 \phi + a_c (1 - \cos^2 \phi) \cos^2 \phi + a_b (\cos^2 \phi \cos^2 \phi)$$

sumando las respectivas derivadas parciales que se forman a partir de los reflejos del tipo (0kl) e igualando a cero, tendremos:



$$I = a_{0kl} (1 - \cos^2 \phi) - a_e I (1 - \cos^2 \phi)^2 - a_b I \cos^2 \phi$$

$$(1 - \cos^2 \phi) = 0$$

$$I = a_{0kl} \cos^2 \phi - a_e I (1 - \cos^2 \phi)(1 - \cos^2 \phi) - a_b$$

$$\cos^2 \phi \cos^2 \phi = 0$$

Expresiones que constituyen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas y que una vez resueltas nos da los valores teóricos de los coeficientes principales a_b y a_e a partir de los datos experimentales y de los cosenos directores de las direcciones implicadas en estos datos; por esta razón se deben medir el mayor número de reflejos.

Conocidos los valores teóricos de los coeficientes (según las direcciones b y c en nuestro caso) aplicando la fórmula 5 a valores par de ϕ de 0° , 10° , 20° , ... 90° obtendremos el valor teórico del coeficiente de dilatación para esa dirección espacial; uniéndolos obtendremos la curva teórica de la variación angular de los coeficientes con respecto a una dirección OY tomada como referencia. Si en la gráfica situamos

también los valores experimentales obtenidos podremos apreciar las respectivas diferencias.

En nuestro cristal enagonal para la deducción nos bastó con obtener una foto-diagrama, orientando el cristal de tal modo que se obtuviese la difracción entre otras, según la dirección 0001. Es obvio añadir que disponiendo de la foto-diagrama de esa dirección se dispone de otra perteneciente al plano de isotropía del cristal, con lo cual queda determinado el tensor y su orientación en el cristal.

Expresión del coeficiente de dilatación en un cristal monoclinico..- La ecuación (4) representa la superficie correspondiente al coeficiente de dilatación, en función de los tres coeficientes principales $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ y de los cosenos directores C_h, C_k y C_l que la dirección \vec{x}_{hkl} forma con los ejes X, Y y Z, ortogonales entre sí.

Puesto que el coeficiente de dilatación se define según la normal al plano, y las medidas de espaciados se obtienen por difracción de rayos X, en vez de utilizar la red directa vamos a situar primero la cuádrice en la red recíproca del cristal.

En el sistema monoclinico, al cual pertenece el ácido oxálico dihidratado, un eje de la cuádrica (que llamaremos x_2) está fijado de antemano: el eje binario 010, y los otros dos han de estar contenidos en el plano de simetría, aunque la orientación de la cuádrica en este plano no viene ya regulada por la simetría, sino por la estructura del cristal. Se necesitan, pues, cuatro coeficientes independientes: tres números para definir la cuádrica referida a sus ejes, y un ángulo para fijar dicha cuádrica en el cristal, por ejemplo, el ángulo que el eje x_1 de la cuádrica forma con el eje recíproco a^* .

La intersección de la cuádrica () con el plano XOX_3 (que contienen los ejes 100 y 001, así como los ejes recíprocos a^* y c^*), será

$$a_{hol} = a_{11} c_h^2 + a_1^2 \quad ()$$

ecuación que liga el coeficiente de dilatación a_{hol} a lo largo de una dirección arbitraria definida por el vector recíproco \vec{S}_{hol} con los coeficientes de dilatación principales a_{11} y a_{33} .

Los ejes recíprocos a^* y c^* forman entre sí un ángulo $\beta^* < 90^\circ$. Sean OX_1 y OX_3 los ejes principa-

les de la cuádrica a lo largo de los cuales los coeficientes de dilatación son ϵ_{11} y ϵ_{33} , respectivamente. El ángulo que forma \vec{S}_{hkl} respecto al eje principal de la cuádrica OX_1 es θ_1 $h0l$. Sea ψ el ángulo que fija la orientación de la cuádrica en la red recíproca (Fig.). Llamemos ξ_{h0l} al ángulo que forma el vector recíproco \vec{S}_{h0l} con a^* .

En la figura

$$C_1 = \cos \theta_1 \quad \text{y} \quad C_h = \cos \theta_3 = \sin \theta_1 \quad ()$$

Sustituyendo () en () y teniendo en cuenta la relación angular $\theta = \{ - \psi$ se deduce fácilmente:

$$\epsilon_{h0l} = A + B \cos 2 \xi_{h0l} + C \sin 2 \xi_{h0l}$$

siendo

$$A = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}{2}, \quad B = \frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{33}}{2} \cos 2 \psi \quad \text{y}$$

$$C = \frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{33}}{2} \sin 2 \psi$$

Puesto que las ϵ_{h0l} se miden experimentalmente y ξ_{h0l} se deduce fácilmente de las constantes de la celda, tres conjuntos de medidas permiten calcular A, B y C a partir de los cuales se deducen ψ , ϵ_{11} y ϵ_{33} .

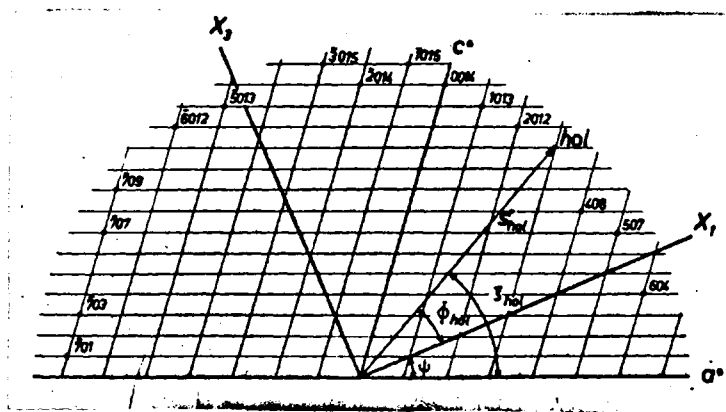


Fig. 2

Representación esquemática de la red recíproca del ácido oxálico dihidratado en el plano $[010]$; X_1 y X_3 son las direcciones principales del elipsoide.



puesto que

$$\begin{aligned} \tan 2\psi &= \frac{C}{B}, \quad e_{11} = A + \frac{A}{\cos 2\psi}, \\ e_{33} &= A - \frac{B}{\cos 2\psi} \end{aligned} \quad ()$$

Los parámetros A, B y C se obtienen aplicando el método de los cuadrados mínimos () al mayor número posible de valores experimentales h_{01} . Para cada ecuación (), se verifica:

$$e_{h01}^2 = (e_{h01} - A - B \cos 2\xi - C \sin 2\xi)^2 \quad ()$$

Derivando parcialmente respecto de las variables A, B y C se tiene:

$$\frac{\partial e_{h01}^2}{\partial A} = -2 (e_{h01} - A - B \cos 2\xi - C \sin 2\xi) \quad ()$$

$$\frac{\partial e_{h01}^2}{\partial B} = -2 \cos 2\xi (e_{h01} - A - B \cos 2\xi - C \sin 2\xi)$$

$$\frac{\partial e_{h01}^2}{\partial C} = -2 \sin 2\xi (e_{h01} - A - B \cos 2\xi - C \sin 2\xi)$$

Sumando las derivadas parciales con respecto a las va-

riables A, B y C e igualando a cero se obtiene el siguiente sistema:

$$I_n(2g_{h01} - 2nA - 2B \cos 2\xi - 2C \sin 2\xi) = 0$$

$$I_n(2 \cos 2\xi g_{h01} - 2A \cos 2\xi - 2B \cos^2 2\xi - 2C \sin^2 2\xi \cos 2\xi) = 0 \quad ()$$

$$I_n(2 \sin 2\xi g_{h01} - 2A \sin 2\xi - 2B \sin 2\xi \cos 2\xi - 2C \sin^2 2\xi) = 0$$

que permite obtener A, B y C y, por tanto, mediante () , calcular e_{11} , e_{33} y ψ .

La intersección de la cuádrica con el nivel 100 μ de la red recíproca viene dada por

$$e_{0k1} = e_{ca} - \cos^2 \theta_2 e_{ca} + \cos^2 \theta_2 e_{22}$$

Siendo θ_2 el ángulo que el vector recíproco \vec{e}_{0k1} forma con el eje OX_2 de la cuádrica, que coincide con b^* .

Para el cálculo de e_{ca} y e_{ba} se aplica asimismo el método de mínimos cuadrados. Para cada reflejo se verifica:

$$e_{0k1}^2 = (e_{0k1} - e_{ca}(1 - \cos^2 \theta_2) - e_{ba} \cos^2 \theta_2)^2 \quad ()$$

Derivando parcialmente respecto a a_{ca} y a_{ba} se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon_{0kl}}{\partial a^2} = & -2 \epsilon_{0kl} (1 - \cos^2 \theta_2) + 2 \epsilon_{ca} (1 - \cos^2 \theta_2)^2 + \\ & + 2 \epsilon_{ba} \cos^2 \theta_2 (1 - \cos^2 \theta_2) \end{aligned} \quad ()$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon_{0kl}}{\partial a \partial b} = & -\epsilon_{0kl} \cos^2 \theta_2 + 2 \epsilon_{ca} (1 - \cos^2 \theta_2) \cos^2 \theta_2 + \\ & + 2 \epsilon_{ba} \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_2 \end{aligned}$$

Sumando las derivaciones parciales respectivas e igualando a cero tendremos:

$$\begin{aligned} 2 \epsilon_{0kl} (1 - \cos^2 \theta_2) - 2 \epsilon_{ca} (1 - \cos^2 \theta_2)^2 - \\ - 2 \epsilon_{ba} \cos^2 \theta_2 (1 - \cos^2 \theta_2) = 0 \end{aligned} \quad ()$$

$$\begin{aligned} 2 \epsilon_{0kl} \cos^2 \theta_2 - 2 \epsilon_{ca} (1 - \cos^2 \theta_2) \cos^2 \theta_2 - 2 \epsilon_{ba} \cdot \\ \cdot \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_2 = 0 \end{aligned}$$

sistema que permite calcular ϵ_{22} y ϵ_{ca} .

El hecho de que ϵ_{ba} sea común a las dos proyecciones se ha utilizado como comprobación de que las temperaturas a que se han obtenido las ϵ_{b01} y ϵ_{0kl} son las mismas.

Expresión del coeficiente de dilatación en un cristal triclinico.- Para encontrar el tensor de la dilatación térmica de un cristal triclinico es preciso construir el tensor (a_{ik}) en un sistema ortogonal de coordenadas el cual está referido de un modo sencillo a los ejes cristalográficos, mediante la medida de seis valores experimentales de ϵ_{hkl} . De esta manera el tensor (a_{ik}) lo tenemos convertido en la forma diagonal (ϵ_{ii}) , es decir, el proceso consiste en la determinación de los principales valores de la dilatación térmica y en la orientación de sus principales ejes con relación a los cristalográficos.

Determinación del tensor (a_{ik}) .- Escogemos un sistema de coordenadas ortogonales de tal modo que el eje X sea paralelo a a^* , el eje Y pertenece al plano (a^*, b^*) , y el eje Z es perpendicular a este plano. Aquí, a^* , b^* y c^* son ejes de la red recíproca. Es obvio que con tales condiciones el eje Z es paralelo al eje c del cristal. En el sistema XYZ (del tensor), el tensor de la dilatación térmica tiene la forma ()

Los seis componentes de este tensor pueden ser calculados a partir de valores experimentales de los coeficientes de la dilatación térmica mediante las formulas siguientes:

$$a_{hkl} = \frac{d_{hkl}(\tau_2) - d_{hkl}(\tau_1)}{(\tau_2 - \tau_1) d_{hkl}(\tau_1)}.$$

$$a_{100} = a_{11}.$$

$$a_{010} = a_{11} \cos^2 \gamma^* + a_{22} \sin^2 \gamma^* + 2a_{12} \cos \gamma^* \sin \gamma^*$$

$$a_{110} = a_{11} \cos^2 (a^* H_{110}) + a_{22} \sin^2 (a^* H_{110}) + \\ + 2a_{12} \sin (a^* H_{110}) \cos (a^* H_{110}).$$

$$a_{001} = a_{11} \cos^2 a + a_{22} \cos^2 (c^* Y) + a_{33} \cos^2 (c H_{001}) + \\ + 2a_{12} \cos a \cos (b^* Y) + 2a_{13} \cos a \cos (c^* c) + \\ + 2a_{23} \cos (c^* Y) \cos (c^* c).$$

{ }

$$a_{101} = a_{11} \cos^2 (a^* H_{101}) + a_{22} \cos^2 (H_{101} Y) + a_{33} \cos^2 \\ (H_{101} c) + 2a_{12} \cos (a^* H_{101}) \cos (H_{101} Y) + \\ + 2a_{13} \cos (H_{101} a^*) \cos (H_{101} c) + 2a_{23} \cos \\ (H_{101} Y) \cos (H_{101} c).$$

$$a_{011} = a_{11} \cos^2 (H_{011} a^*) + a_{22} \cos^2 (H_{011} Y) + a_{33} \cos^2 \\ (H_{011} c) + 2a_{12} \cos (H_{011} a^*) \cos (H_{011} Y) +$$

$$+ 2a_{13}\cos(H_{011}a^*)\cos(H_{011}c) +$$

$$+ 2a_{23}\cos(H_{011}Y)\cos(H_{011}c).$$

Donde H_{hkl} son vectores de la red recíproca. Los ángulos α^* , β^* , γ^* , $(H_{h'k'l'}, H_{hkl})$, (H_{hkl}, c) se han calculado de acuerdo con las fórmulas cristalográficas.

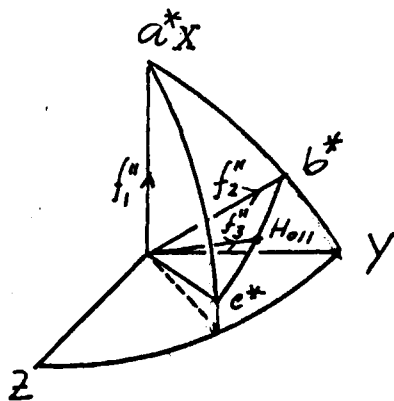
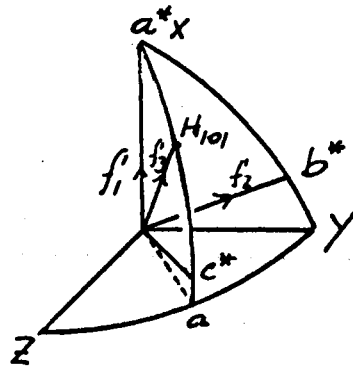
Con relación al cálculo de otros ángulos, nosotros damos analíticamente la orientación del sistema XYZ, relativo a los ejes del cristal. Sea $f_1 = a^*/|a^*|$, $f_2 = b^*/|b^*|$, $f_3 = c^*/|c^*|$ los vectores unitarios a lo largo de las direcciones a^* , b^* y c^* . Sea e_1 , e_2 y e_3 las unidades del sistema XYZ. A partir de las condiciones de construcción del sistema XYZ, resulta por lo tanto que

$$e_1 = f_1, \quad e_2 = f_2 - \cos\gamma^* f_1, \quad e_3 = |e_2|^{-1}.$$

Usando esta expresión, obtenemos

$$\cos(\alpha^*\gamma) = \frac{(f_1, e_2)}{|e_2|} = \frac{\cos\alpha^* - \cos\beta^*\cos\gamma^*}{\sin\gamma^*}$$

En orden a calcular el ángulo (H_{101}, Y) , seleccionamos



Figuras auxiliares en la deducción de las fórmulas para el cálculo de los ángulos $(H_{(101)}\bar{Y})$ y $(H_{(011)}Y)$.

nuevos vectores unitarios f'_1, f'_2, f'_3 de manera que

$$f'_1 = a^*/|a^*|, f'_2 = b^*/|b^*|, f'_3 = H_{101}/|H_{101}|.$$

Entonces del producto escalar (f'_3, e_2) obtenemos:

$$\cos(H_{101}, Y) = \frac{(f'_3, e_2)}{|e_2|} = \frac{\cos(b^*H_{101}) - \cos\beta^*\cos(a^*H_{101})}{\sin\gamma^*}$$

Analogamente, suponiendo $f''_1 = f_1, f''_2 = f_2,$

$f''_3 = H_{011}/|H_{011}|$, obtenemos

$$\cos(H_{011}, Y) = \frac{(f''_3, e_2)}{|e_2|} = \frac{\cos(b^*H_{011}) - \cos\beta^*\cos(a^*H_{011})}{\sin\gamma^*}$$

La solución de las ecuaciones (5) se puede dividir en dos series: primero, de $a_{100}, a_{010}, a_{110}$ determinamos a_{11}, a_{12} y a_{22} y a partir de las tres últimas ecuaciones obtenemos a_{33}, a_{13} y a_{23} .

Reducción del tensor (a_{ik}) a la forma diagonal.

Construimos el determinante

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} - \lambda \end{vmatrix}$$

o, expresado de otra forma,

$$D(a) = -a^3 + S_1 a^2 - S_2 a + S_3, \quad ()$$

donde

$$S_1 = a_{11} + a_{22} + a_{33}.$$

$$S_2 = \begin{matrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{matrix} + \begin{matrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{13} & a_{33} \end{matrix} + \begin{matrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{23} & a_{33} \end{matrix}$$

$$a_{11} \ a_{12} \ a_{13}$$

$$S_3 = \begin{matrix} a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{matrix}$$

$$a_{13} \ a_{23} \ a_{33}$$

Por geometría analítica conocemos que las soluciones de la ecuación $D(a) = 0$ corresponden a las tres direcciones principales de la ecuación (). Y, si a_{11} , a_{22} , a_{33} son soluciones de la ecuación $D(a) = 0$, entonces, en el sistema $X'Y'Z'$, correspondiendo a estas direcciones, la ecuación () es expresada en la forma (). Los cosenos directores de los nuevos ejes, relativos a los ejes X, Y, Z , se obtienen de las ecuaciones de la forma:

$$(a_{11} - a_{11})l_1 + a_{12}m_1 + a_{13}n_1 = 0$$

$$a_{12}l_1 + (a_{22} - a_{11})m_2 + a_{23}n_1 = 0 \quad ()$$

$$a_{13}l_1 + (a_{23}m_1 + (a_{23} - a_{11})n_1 = 0$$

CALCULO DEL ERROR

Para hallar el error en la obtención de los coeficientes seguiremos los distintos pasos que conducen a la obtención de los mismos.

Aplicando a la fórmula () el cálculo de errores tenemos para el error relativo de e la siguiente fórmula:

$$\frac{\Delta e}{e} = 2 \frac{\Delta d}{d - d_0} + \frac{\Delta d}{d_0} + 2 \frac{\Delta t}{t} \quad ()$$

asique el error en el cálculo de e dependerá del que tengamos al calcular los espaciados y del que cometamos al medir la temperatura.

Sabemos que el espaciado d , se obtiene aplicando la fórmula () y el error relativo de d vale

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

Como λ la conocemos con gran exactitud, el error del primer sumando lo podemos despreciar. Así que el error de la medida de d , dependerá del que tengamos en el segundo sumando. Y éste dependerá del error al calcular θ , como θ se obtiene a partir de la fórmula () si a ésta le aplicamos el cálculo de errores, el error relativo de θ será:

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta z}{z} + \frac{\Delta R}{R}$$

Si tenemos en cuenta además que $\Delta \operatorname{sen} \theta = \operatorname{sen} \Delta \theta$ podemos escribir que el error relativo de d es:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\operatorname{sen} \Delta \theta}{\operatorname{sen} \theta} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta R}{R}$$

Fórmula que indica que el error relativo en la medida de los espaciadores, depende del error relativo cometido en nuestras medidas y del error relativo que se conoce el radio.

Como para realizar nuestras medidas empleamos un nonius cuyo error es 0,03 mm y con el mismo

error conocemos el radio, el error relativo del espaciado, si nuestra medida más pequeña es de 100 nm será $\pm 0,0009$ en el caso más desfavorable.

El cálculo del error en la medida de la temperatura presenta dos problemas: calcular la t media y la desviación mayor. Como en nuestros experimentos la t se mantiene prácticamente constante, el cálculo del error en la medida de la t se consigue directamente de la gráfica continua que se registra en el Honeywell. Para obtener buenos resultados la desviación que sufre la t durante el experimento ha de ser tanto menor cuanto menor sea el rango de temperatura del experimento. En cualquier caso el error cometido en la medida de t es grande, frente al cometido en la medida de los espaciados ya que si aquél era de la cuarta cifra decimal, éste difícilmente puede ser de la tercera, pues ésto significaría el error de un grado, cuando la t del experimento es de 100°C.

Así que teniendo en cuenta la fórmula () vemos que el error cometido en la medida de la α depende del que se cometa al medir la temperatura.

CALCULO DE LAS TRASLACIONES FUNDAMENTALES

Partiendo de la fórmula

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

y teniendo en cuenta la fórmula fundamental

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda}$$

deducimos

$$\sin^2 \theta_{hkl} = h^2 \frac{\lambda^2}{4a^2} + k^2 \frac{\lambda^2}{4b^2} + l^2 \frac{\lambda^2}{4c^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C$$

con solo hacer

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad ()$$

Por lo que vemos que $\sin^2 \theta$ depende del valor h, k, l y del valor de los parámetros a, b, c .

Como caso particular tenemos $\sin^2 \theta_{h00} = h^2 A$ y $\sin^2 \theta_{0k0} = k^2 B$. De donde $\sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} = h^2 A + k^2 B$, pero como el primer miembro es igual a $\sin^2 \theta_{hk0}$ tenemos que $\sin^2 \theta_{hk0} = h^2 A + k^2 B$, por lo tanto podemos hacer $(h^2 A + k^2 B - \sin^2 \theta_{hk0})^2 = 0$ y tomando derivadas parciales

los respecto de A y de B.

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial A} = 2h^2(h^2A + k^2B - \sin^2\theta_{hko}) = h^2A + h^2k^2B - h^2 \sin^2\theta_{hko}$$

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial B} = 2k^2(h^2A + k^2B - \sin^2\theta_{hko}) = k^2h^2A + k^4B - k^2 \sin^2\theta_{hko}$$

Sumando estas derivadas parciales e igualan
do a cero, tendremos

$$\int \frac{\partial \Delta^2}{\partial A} = \int h^4A + \int h^2k^2B - \int h^2 \sin^2\theta_{hko} = 0$$

$$\int \frac{\partial \Delta^2}{\partial B} = \int h^2k^2A + \int k^4B - \int k^2 \sin^2\theta_{hko} = 0$$

Sistema que resuelto nos da los valores de A y B, que sustituidos en () nos permiten hallar a y b.

Como en los reflejos que se miden está separado el doblete, tendremos dos sen θ por lo que tenemos que resolver el sistema para ambos valores, obteniendo así dos valores para b de los que sacaré la media.

CALCULO DE PARAMETROS EN EL SISTEMA MONOCLINICO
A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE

El espaciado en el sistema monoclinico, viene dado por la siguiente expresión:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta}{\sin^2 \theta} + \frac{k^2}{b^2}} \quad ()$$

Considerando esta expresión cuando $l = 0$, tenemos:

$$d_{hko} = \frac{1}{\frac{\frac{h^2}{a^2}}{\sin^2 \theta} + \frac{k^2}{b^2}} \quad ()$$

La ley de Bragg podemos expresarla del modo siguiente:

$$\frac{1}{d_{hko}} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad ()$$

Podemos pues escribir () del modo siguiente:

$$\sin^2 \theta_{hko} = h^2 A + k^2 B \quad ()$$

donde

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \theta} \quad ()$$

y

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad ()$$

Aplicando el método de los mínimos cuadrados () escribiremos:

$$c^2 = (\sin^2 \theta_{hko} - h^2 A + k^2 B)^2$$

y calcularemos A y B derivando la expresión parcialmente respecto de A y B

$$\frac{dc^2}{dA} = 2 (\sin^2 \theta_{hko} - h^2 A + k^2 B) h^2$$

$$\frac{dc^2}{dB} = 2 (\sin^2 \theta_{hko} - h^2 A + k^2 B) k^2$$

igualando a cero estas segundas miembros y en tantas ecuaciones establecidas como reflejos hayan sido medidos tendremos un sistema que nos permitirá calcular directamente A y B; valores que sustituidos en () y () nos permiten encontrar los parámetros a y b.

Para calcular c utilizaremos la expresión () escrita del modo siguiente:

$$a \left(\frac{\sin^2 \theta}{d^2} - \frac{h^2}{a^2} \right) c^2 - 2hl \cos \theta c - al^2 = 0$$

Establecemos tantas ecuaciones de segundo grado en c como reflejos (h0l) hayamos obtenido experimentalmente; despreciando la solución negativa por absurda, realizaremos la media aritmética de las otras soluciones, obteniéndose de este modo el valor de c buscado.

VARIACION DEL COEFICIENTE DE DILATACION CON LA TEMPERATURA

Con los parámetros calculados correspondientes a la temperatura ambiente y con los coeficientes de dilatación calculados a las diferentes temperaturas, podemos calcular los parámetros a la temperatura de la experiencia y con ellos estudiar la variación de estos coeficientes de dilatación con la temperatura. Los parámetros varían de acuerdo con la siguiente expresión general

$$p_1^t = p_1^0 + At^0 + Bt^2 + \quad ()$$

donde p_1^0 es el valor de la traslación para $t^0 = 0^\circ\text{C}$, p_1^t es el valor de esa misma traslación a $t^\circ\text{C}$; A y B son constantes propias de cada parámetro y que se calculan resolviendo por mínimos cuadrados los sistemas que se forman aplicando la expresión () a los diferentes parámetros obtenidos. Prescindimos de términos superiores al cuadrático.

Con estas expresiones se ha podido describir en cada caso de un modo gráfico la variación paramétrica a las distintas temperaturas.

CAPITULO III

ANTECEDENTES TEORICOS



DEFORMACION HOMOGENEA

Es el tipo de transformación que experimenta un cristal, caracterizada por la conservación de las propiedades de simetría en cada momento de la misma. Esta transformación se produce por efecto de aumento de temperatura o de presión hidrostática.

Caracteriza a esta deformación el hecho de que las rectas siguen siendo rectas después de la transformación y que se conserva el paralelismo. Se cumple en este tipo de transformación que se conservan los índices, se conservan las zonas, pero no los ángulos.

En general, en esta transformación una circunferencia se transforma en elipse y toda esfera en elipsoide. Por tanto una esfera unitaria sometida a una deformación homogénea se transformará en un elipsoide, que expresará totalmente el fenómeno de la deformación.

En este elipsoide hay tres ejes, perpendiculares entre sí, que llamamos X_1 , X_2 y X_3 para los que la deformación se realiza paralelamente.

Estos tres ejes son los principales del

elipsoide y sus valores corresponden a los coeficientes principales de deformación μ_1 , μ_2 y μ_3 .

La ecuación del elipsoide referido a sus ejes principales es:

$$\frac{x_1^2}{\mu_1^2} + \frac{x_2^2}{\mu_2^2} + \frac{x_3^2}{\mu_3^2} = 1$$

hay tres posibilidades:

$$\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

$$\mu_1 = \mu_2 \neq \mu_3$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

que corresponden a un elipsoide de tres ejes, a uno de revolución y a una esfera.

El valor del coeficiente de deformación en cualquier dirección viene dado por:

$$\mu^2 = \mu_1^2 \delta_{13}^2 + \mu_2^2 \delta_{23}^2 + \mu_3^2 \delta_{33}^2$$

en la que δ_{13} , δ_{23} y δ_{33} son los cosenos directores de esta dirección.

La dilatación térmica puede considerarse como caso particular de deformación homogénea.

EXPRESION DEL TENSOR DILATACION

Cuando la temperatura de un cristal cambia, la deformación resultante puede representarse por el tensor dilatación; ϵ_{ij} .

Cuando el cambio de temperatura Δt es pequeño y realizado uniformemente a través del cristal la deformación es homogénea y se encuentra que todos los componentes del tensor ϵ_{ij} son proporcionales a Δt ; por lo que

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta t$$

donde α_{ij} son los coeficientes de dilatación térmica. Como ϵ_{ij} es un tensor también lo será α_{ij} y como ϵ_{ij} es simétrico también lo será α_{ij} .

El tensor dilatación térmica puede por otra parte ser referido a sus ejes principales y entonces la ecuación anterior se simplifica, siendo

$$\epsilon_1 = \alpha_1 \Delta t, \quad \epsilon_2 = \alpha_2 \Delta t, \quad \epsilon_3 = \alpha_3 \Delta t$$

donde α_1, α_2 y α_3 son los coeficientes principales de dilatación.

De este modo la deformación introducida en un cristal al cambiar la temperatura viene definida por el elipsoide cuyos ejes son proporcionales a

$$(1 + a_1 \Delta t), (1 + a_2 \Delta t) \text{ y } (1 + a_3 \Delta t)$$

El valor ϵ vendrá dado en función de a_1 , a_2 y a_3 , de este modo

$$\begin{aligned} (1 + \epsilon)^2 &= (1 + a_1)^2 \beta_{13}^2 + (1 + a_2)^2 \beta_{23}^2 + \\ &+ (1 + a_3)^2 \beta_{33}^2 \end{aligned}$$

como las a_i son siempre pequeños podemos despreciar los términos elevados al cuadrado y sus productos por lo que para una dirección cualquiera

$$\epsilon = a_1 \beta_{13}^2 + a_2 \beta_{23}^2 + a_3 \beta_{33}^2$$

que es la expresión general del tensor dilatación en función de los coeficientes principales y de los cosenos directores de una dirección dada.

Si los tres coeficientes a_1 , a_2 y a_3 son positivos todo el cristal se dilata. No obstante, como no existe a priori ninguna restricción en cuanto al signo de los coeficientes se comprende que puede existir dilatación en un sentido y contracción en otro.

En tal caso pueden ser negativos uno o dos de los coeficientes, de ocurrir esto existirán ciertas direcciones según las cuales la dilatación será nula.

También se cumple que la dilatación térmica no es uniforme para intervalos iguales de temperatura creciente. Ello es debido a que el coeficiente de dilatación varía en general con la temperatura. No existe ninguna fórmula general que relacione la variación de α con la temperatura y son todavía pocos los datos que se conocen para establecer dicha variación. Es necesario conocer nuevos valores si se quiere establecer una teoría fenomenológica estructural adecuada.

CAPITULO IV

DATOS OBTENIDOS

ACIDO OXALICO DINIDRATADO

Acido oxálico dihidratado

Los Weissenbergs obtenidos fueron los 010 y 100 a las temperaturas 20°C y -185°C, y 20°C y 50°C conforme a las técnicas descritas.

Los Cuadros I a V reúnen los valores experimentales obtenidos así como los cálculos que para cada reflejo se han llevado a cabo para aplicar el método de los mínimos cuadrados. La penúltima columna da el valor teórico del coeficiente de dilatación y a continuación el error relativo de cada medida.

El Cuadro VI nos da los coeficientes necesarios para la obtención de las igualaciones a y b por mínimos cuadrados, utilizándose nuestros datos.

Las Figs. 3, 4 y 5 dan las proyecciones de la estructura sobre planos principales y las secciones correspondientes del elipsoide de la dilatación.

La Fig. 6 da la superficie completa de la dilatación, relacionándola con los ejes cristalográficos.

Las Figs. 7 y 8 dan los valores de c expe

rimentales (representados por A y O para alta y baja temperatura, respectivamente). Las curvas se han obtenido con los valores teóricos después de aplicar mínimos cuadrados.

La Fig. 9 da la variación de los parámetros fundamentales para las distintas temperaturas a partir de los datos experimentales.

La serie de fotografías 10 dan idea del proceso experimentado por el cristal, calentando la muestra a sucesivas temperaturas sin enfriarlo y obteniendo datos de la misma muestra 24 horas después de enfriado.

La Fig. 10 es un termograma obtenido paralelamente para confrontarlo con el resultado de la técnica aplicada por nosotros.

CUADRO I

Acido oxálico dihidratado. Coeficientes de dilatación térmica en el
Intervale (-180° a 20°C) según los vectores recíprocos \vec{h}_{01}

h_{01}	Δd	$\alpha \cdot 10^6$	ξ_0	$\cos 2\xi$	$\cos 2\xi$	$2 \cos^2 2\xi$
004	0.0000	0.00	16°	+0.84805	+0.52992	+1.43820
307	0.0000	0.00	29°	+0.52992	+0.84805	0.56169
408	0.0000	0.00	37°	+0.27564	+0.96126	0.15150
2012	0.0032	18.61	57°	-0.40674	+0.91355	0.33080
1013	0.0037	25.01	65°30'	-0.65606	+0.75471	0.86082
0014	0.0058	35.24	74°	-0.84805	+0.52992	1.43829
1015	0.0059	37.60	81°	-0.95106	+0.30907	1.80884
2014	0.0085	49.91	90°	-1.00000	0.00000	2.00000
3015	0.0084	53.02	96°30'	-0.97427	-0.22495	1.89803
3013	0.0094	56.91	116°30'	-0.60182	-0.74864	0.72336
3012	0.0085	50.40	126°15'	-0.30071	-0.95372	0.18084
709	0.0068	42.04	142°	+0.24192	-0.97030	0.11703
707	0.0054	31.83	150°	+0.51504	-0.85717	0.53040
703	0.0031	18.01	167°	+0.89879	-0.43837	1.61370
701	0.0017	9.93	175°30'	+0.98769	-0.15643	1.95070
		<u>831.52</u>		<u>-1.44176</u>	<u>+0.4468</u>	<u>+15.604</u>

continua →

NO	$\frac{2 \cos 2\xi}{2 \sin 2\xi}$	$\frac{-2 \cos 2\xi}{10^6}$	$\frac{-2 \cos 2\xi}{10^6}$	$2 \sin^2 2\xi$	$a_t 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \%$
604	+0.89803	0.000	0.000	0.56112	-0.735	
507	+0.89871	0.000	0.000	0.83820	-0.728	
408	+0.52970	0.000	0.000	1.84742	2.191	
2012	-1.74303	-34.009	+315.133	1.66896	17.288	-7.6
1013	-0.98990	-37.735	+32.800	1.13884	25.72	+2.7
0014	-0.89803	-37.319	+59.770	0.56116	34.33	-2.6
1015	-0.58771	-23.236	+71.518	0.19096	41.03	+8.3
2014	0.00000	0.000	+99.820	0.00000	48.43	-3
3015	+0.43843	+23.844	+103.279	0.10122	52.54	-0.9
5013	+0.95889	+90.494	+68.468	1.26977	56.69	-0.3
6012	+0.57343	+101.780	+32.114	1.81670	53.67	+0.5
709	+0.45928	+81.571	-20.368	1.88238	42.79	+0.7
707	-0.88260	+54.559	-32.783	1.46880	34.80	+8.5
703	-0.78726	+15.777	-32.353	0.38395	18.22	+1.1
701	-0.30898	+3.101	+19.633	0.04892	9.71	-2.3
	-1.3716	+238.827	+377.825	14.3804		+3.2 %

CUADRO II

Acido oxálico dihidratado. Coeficientes de dilatación térmica en
el intervalo (20° a 50°C) según los vectores recíprocos \bar{S}_{h01} .

h01	Ad	$\alpha \cdot 10^6$	ξ_0	cos 2 ξ	sen 2 ξ	2 cos ² 2 ξ
600	0.0004	13.89	0°	+1.00000	0.00000	2.00000
0014	0.0011	43.99	74°	-0.84805	+0.52992	1.43829
1015	0.0012	52.06	81°	-0.95106	+0.30902	1.60889
2014	0.0018	69.18	90°	-1.00000	+0.00000	2.00000
3015	0.0018	75.97	86°30'	-0.97437	-0.22495	1.89803
5013	0.0022	86.90	116°30'	-0.60182	-0.79864	0.72336
6012	0.0017	70.10	126°15'	-0.30071	-0.95372	0.18084
709	0.0015	60.9	142°	+0.24192	-0.97030	0.11703
707	0.0013	51.88	150°	+0.51504	-0.85717	0.53040
703	0.0008	28.58	167°	+0.89876	-0.43837	1.61370
		<u>553.45</u>		<u>-2.02026</u>	<u>-3.40421</u>	<u>12.31054</u>

continua →

bol	$\frac{1}{2} \cos 2\xi$ $\sin 2\xi$	$-2 \sin 2\xi$ 10^6	$-2 \cos 2\xi$ 10^6	$2 \sin^2 2\xi$	$a_t 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \%$
600	+0.00000	0.000	-27.780	0.00000	12.20	-13.8 %
0014	+0.89803	-46.632	+74.620	0.56116	46.78	5.7
1015	-0.58771	-32.175	+99.624	0.19096	56.31	7.5
2014	-0.00000	0.000	+138.36	0.00000	67.05	-3.1
3015	-0.43843	+34.192	+148.045	0.10122	73.17	-3.8
3013	+0.95689	+138.803	+98.578	1.26977	80.39	-8
6012	+0.57343	+133.71	+42.159	1.81870	76.84	8.7
709	-0.46928	+118.182	-29.465	1.88238	62.47	2.4
707	00.88260	+88.888	-53.440	1.46880	52.22	0.6
703	-0.78726	+25.057	-51.374	0.38395	28.29	1
	-1.65613	+460.025	+438.727	7.67694		+5.5 %

Para el intervalo de temperatura -180° a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$863,04 \cdot 10^6 - 30 A \cdot 10^{12} + 2,88 B \cdot 10^{12} - 0,69 C \cdot 10^{12} = 0$$

$$377,82 \cdot 10^6 - 2,88 A \cdot 10^{12} + 13,60 B \cdot 10^{12} - 1,37 C \cdot 10^{12} = 0$$

$$238,62 \cdot 10^6 - 0,69 A \cdot 10^{12} - 1,37 B \cdot 10^{12} + 14,38 C \cdot 10^{12} = 0$$

del que se obtuvo

$$A = 27,75 \quad B = -20,68 \quad C = -20,68$$

$$\psi = 22^{\circ}29' \quad a_{11} = 58,99 \cdot 10^{-6} \quad a_{33} = -1,49 \cdot 10^{-6}$$

- - - - -

Para el intervalo de temperatura 20° a 50°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$1106,90 \cdot 10^6 - 20 A \cdot 10^{12} + 4,045 B \cdot 10^{12} + 6,8084 C \cdot 10^{12} = 0$$

$$438,727 \cdot 10^6 - 4,0405 A \cdot 10^{12} + 12,3105 B \cdot 10^{12} - 1,65813 C \cdot 10^{12} = 0$$

$$460,025 \cdot 10^6 - 6,8084 A \cdot 10^{12} - 1,65813 B \cdot 10^{12} + 7,6769 C \cdot 10^{12} = 0$$

del que se obtuvo:

$$A = 39,5 \quad B = -27,4 \quad C = -30,4$$

$$\psi = 22^{\circ}58' \quad a_{11} = -1,30 \cdot 10^6 \quad a_{33} = 80,54 \cdot 10^6$$

CUADRO XII

**Acido oxálico dihidratado. Coeficientes de dilatación térmica en
el intervalo (-180° a 20°C) según los vectores recíprocos \vec{s}_{0kl}**

$0kl$	A_d	$\alpha_s \cdot 10^6$	θ_2	$2(1-\cos^2 \theta_2)$	$2\cos^2 \theta_2$	$2\alpha(1-\cos^2 \theta_2) \cdot 10^6$
020	0.0384	156.7	0°	0.00000	2.00000	0.0000
031	0.0274	147.1	16°	0.02166	1.97834	3.2067
042	0.0218	147.7	30°	0.03874	1.96126	5.7218
032	0.0256	138.9	11°30'	0.07952	1.92048	11.0453
034	0.0192	122.2	22°	0.28060	1.71940	34.2896
046	0.0156	114.9	24°30'	0.34380	1.65620	39.5026
038	0.0133	94.75	39°15'	0.80000	1.19990	75.7600
027	0.0141	78.68	47°	1.06976	1.93024	83.3820
029	0.0109	67.4	54°15'	1.31730	0.68270	88.7658
016	0.0143	59.4	61°	1.54550	0.45450	92.0106
0212	0.0071	58.7	61°	1.54950	0.45050	90.8263
0213	0.0063	49.0	64°	1.61560	0.38440	79.1350
019	0.0063	39.7	71°	1.78800	0.21200	70.9836
0111	0.0049	36.8	74°	1.84800	0.15200	68.0064
0114	0.0032	33.2	77°	1.89800	0.10200	63.0136
0014	0.0040	28.0	90°	2.00000	0.00000	71.0000

875.64

continua →

ok1	$\frac{2\cos^2 \theta_2}{10^6}$	$\frac{a(1-\cos^2 \theta_2)}{2\cos^2 \theta_2}$	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{2\cos^2 \theta_2}$	$\frac{2(\cos^2 \theta_2)}{2}$	$a_t 10^6$	$\frac{a_t - a_o}{a_t}$
020	319.4	0.0000	0.0000	2.0000	147.3	-6.3
041	290.96	0.0002	0.0215	1.9563	145.9	-0.8
042	289.63	0.0007	0.0379	1.9230	144.9	-1.8
032	266.75	0.0051	0.0763	1.8436	142.5	+2.5
034	210.06	0.0393	0.2412	1.8777	130.4	+8.2
046	190.27	0.3591	0.2846	1.3712	126.6	+9.2
038	118.54	0.3200	0.4797	0.7190	99.2	+4.4
027	72.54	0.5717	0.4972	0.4325	63.1	+6
029	46.00	0.8672	0.4494	0.2327	60.3	+1.3
016	27.91	1.2003	0.3640	0.1104	55.5	-5.7
0212	27.58	1.2003	0.3640	0.1104	55.5	-5.7
0213	18.81	1.3045	0.3102	0.0797	50.4	+2.7
019	8.41	1.5484	0.1895	0.0224	40.0	+0.7
0111	5.58	1.7079	0.1403	0.0114	36.4	-1
0114	2.85	1.8019	0.0960	0.0051	33.99	+2.4
0014	0.00	2.0000	0.0000	0.0000	27.4	-6.2
	1904.27	12.6600	3.5476	12.130		+3.8

CUADRO IV

Acido oxálico dihidratado. Coeficientes de dilatación térmica en
el intervalo (20° a 50°C) según los vectores recíprocos \bar{s}_{0kl} .

$0kl$	Δd	$\alpha 10^6$	θ_2	$2(1-\cos^2 \theta_2)$	$2\cos^2 \theta_2$	$2\alpha(1-\cos^2 \theta_2)$
031	0.0066	159.7	6°	0.02166	1.97834	3.67
032	0.0058	164.6	11°30'	0.0752	1.9248	13.07
033	0.0055	160.1	17°	0.1710	1.8290	28.07
043	0.0038	150.2	21°	0.2568	1.7432	40.26
034	0.0050	149.9	22°	0.28068	1.71932	42.46
024	0.0059	135.7	31°	0.53052	1.46948	71.99
038	0.0033	121.0	39°15'	0.80088	1.19912	96.87
039	0.0031	120.3	42°	0.89550	1.10450	107.72
027	0.0036	100.2	47°	1.06976	0.93024	107.10
029	0.0025	80.9	54°15'	1.31732	0.68268	110.52
0210	0.0023	79.8	56°	1.39874	0.60126	110.97
0212	0.0013	65.0	61°	1.54992	0.45008	100.75
0213	0.0015	61.0	65°	1.64280	0.35720	100.2
0014	0.0014	38.9	90°	2.00000	0.00000	80.0
						<hr/> 1013.78

continua →



ok1	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{u}$	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2) \cos^2 \theta_2}{u}$	$\frac{2 \cos^2 \theta_2}{u}$	$\frac{2(\cos^2 \theta_2)}{u}$	$a_t 10^8$	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \%$
031	0.00023	0.02162	332.70	1.9562	168.0	2
032	0.00316	0.07635	316.09	1.8436	164.4	-0.1
033	0.01462	0.15637	300.80	1.6726	164.2	2.5
045	0.03297	0.22474	268.71	1.5191	152.9	1.8
034	0.00937	0.24122	260.13	1.4777	151.3	0.9
024	0.14068	0.38977	199.39	1.0798	135.1	-0.4
038	0.32050	0.48009	145.15	0.7190	117.5	-2.9
039	0.40096	0.49453	132.87	0.6096	113.3	-8.00
027	0.57178	0.49721	93.21	0.4326	100.0	-0.02
028	0.86745	0.44954	57.27	0.2329	83.9	3.6
0210	0.96646	0.42343	48.61	0.1855	79.2	-0.7
0212	1.20040	0.36401	30.55	0.1104	60.5	-7.4
0213	1.34938	0.29841	21.43	0.0637	62.3	1.6
0014	2.00000	-----	---	----	30.0	0.2
	<u>7.9002</u>	<u>4.116</u>	<u>2204.91</u>	<u>11.904</u>		<u>+2.4 %</u>

Para el intervalo -180° - 20° , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$875,64 - 12,668 a_{c^*} - 3,5476 a_{b^*} = 0$$

$$1904,27 - 3,547 a_{c^*} - 12,130 a_{b^*} = 0$$

del que se obtuvo

$$a_{22} = 147,3 \quad a_{c^*} = 27,4$$

Para el intervalo 20° - 50° C, utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-1013,78 + 4,116 a_{b^*} + 7,9002 a_{c^*} = 0$$

$$-2204,91 + 4,116 a_{c^*} + 11,804 a_{b^*} = 0$$

del que se obtuvo

$$a_{22} = 168,1 \quad a_{c^*} = 38,99$$

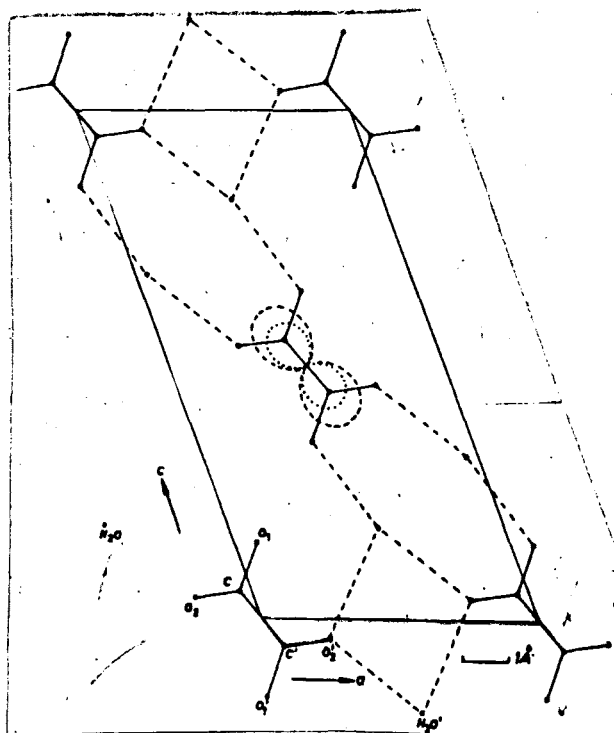


Fig. 3

Acido oxálico dihidratado. Proyección de la estructura sobre (010) y sección correspondiente del elipsoide de dilatación. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo 20° a 50°C y la de puntos al intervalo -185° a 20°C.

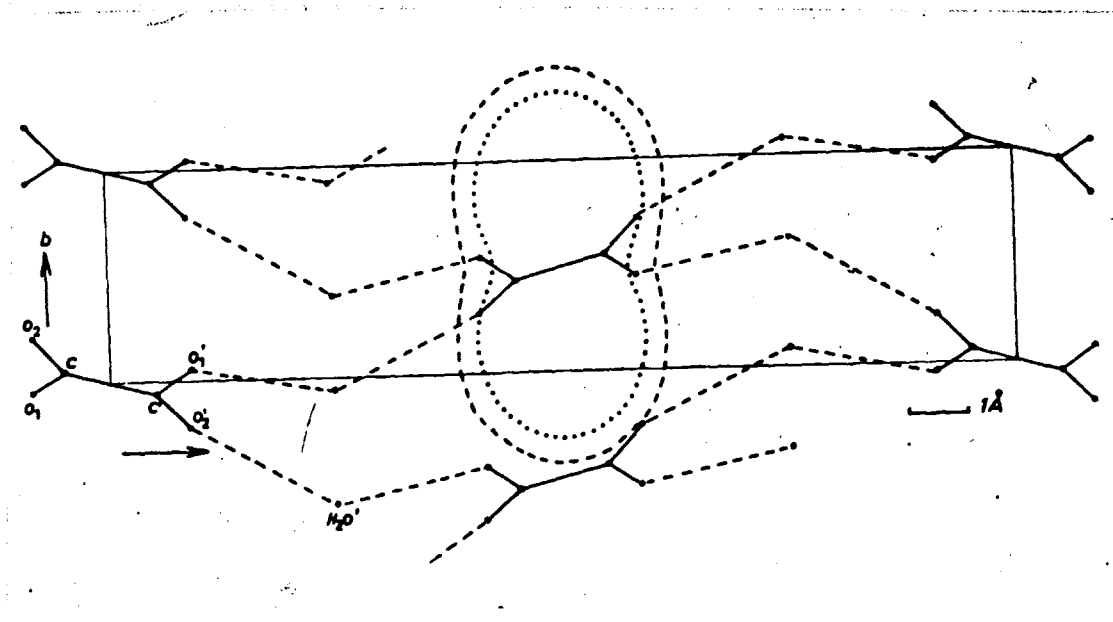


Fig. 4

Acido oxálico dihidratado. Sección principal del elipsoide que contiene las dos direcciones principales σ_{22} y σ_{33} , y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo 20° a 50°C y la de puntos al intervalo -185° a 20°C .

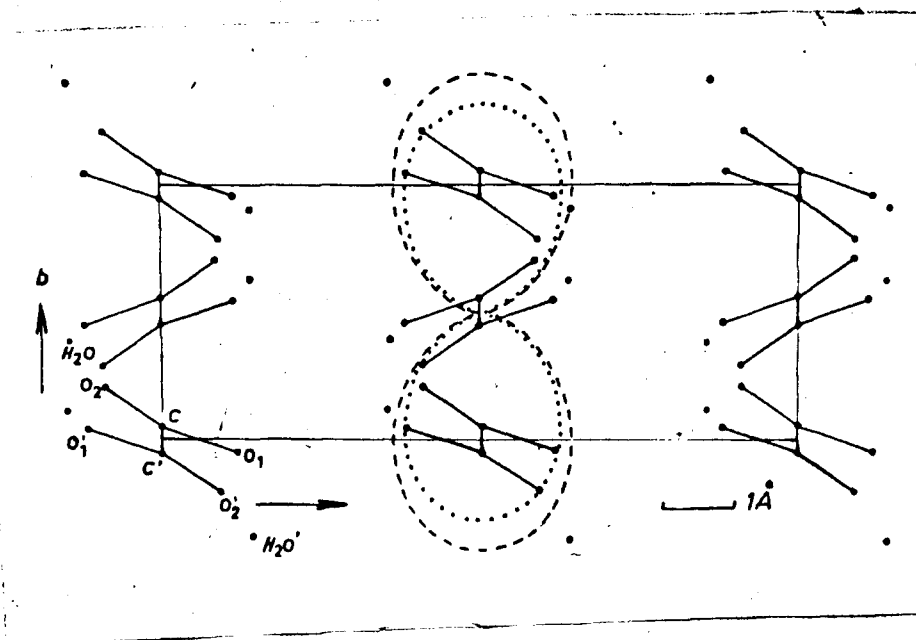


Fig. 5

Acido oxálico dihidratado. Sección principal del elipsoide, que contiene las direcciones principales, máxima y mínima, y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo 20° a 50°C y la de puntos al intervalo -185° a 20°C .

CUADRO V

Dilatación térmica del ácido oxálico
dihidratado según las tres direccio-
nes principales

$\alpha \cdot 10^6$	-180°C a 20°C	20°C a 80°C
α_{11}	-1.5	-1.3
α_{33}	57.09	80.5
α_{22}	147.3	168.1
ψ	22°29'	23°50'

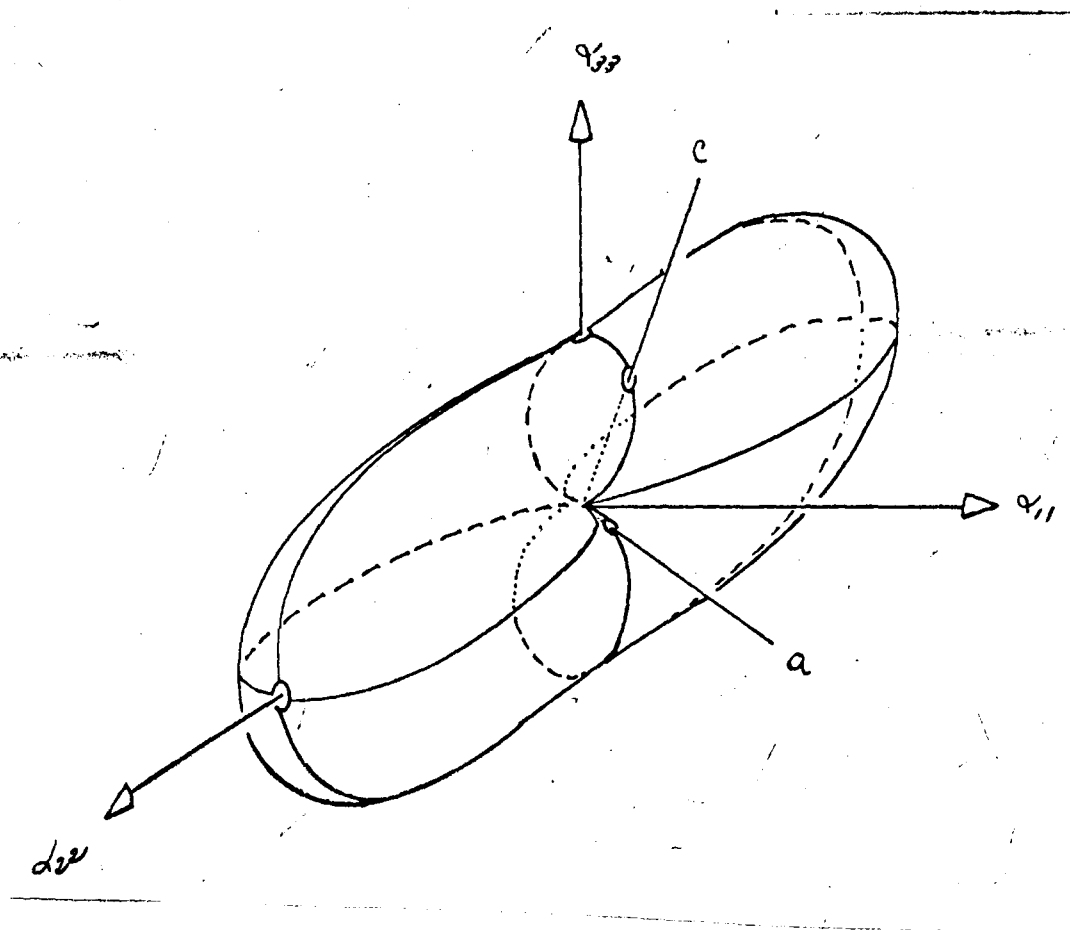


Fig. 6

Acido oxálico dihidratado.. Superficie de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos ($\alpha_{22} = b$).



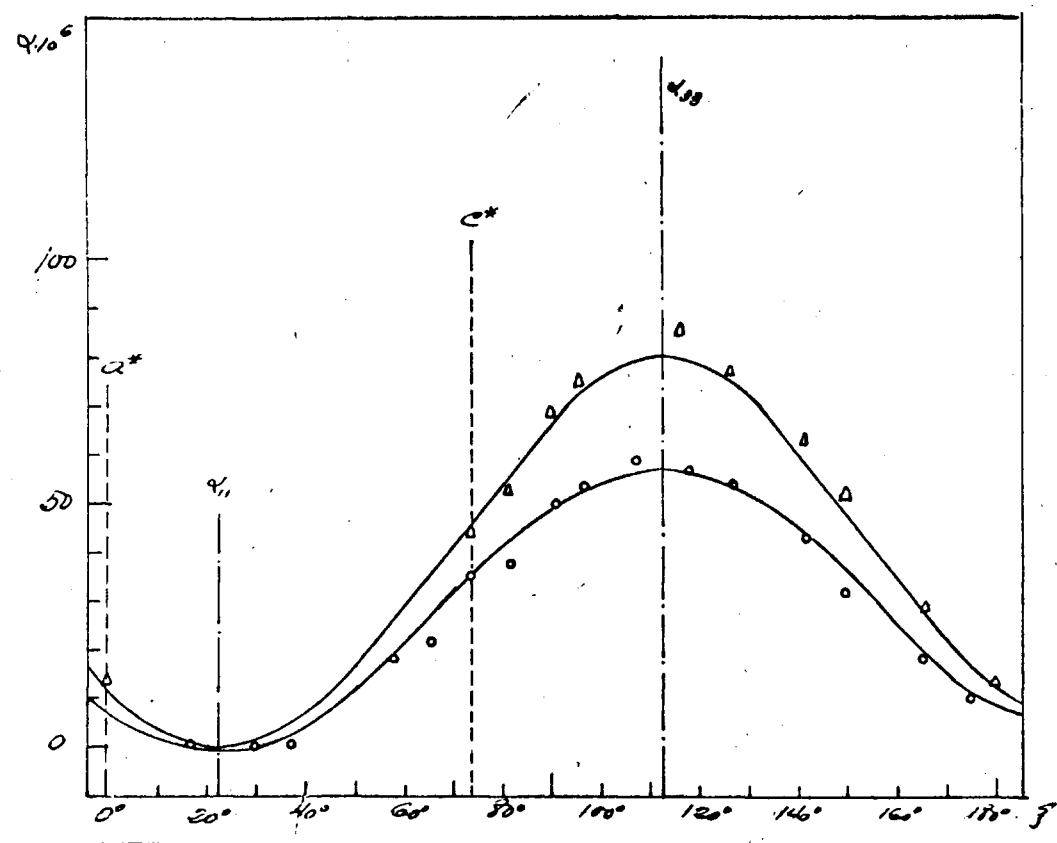


Fig. 7

Acido oxálico dihidratado. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (010); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50° y los círculos al intervalo -185° a 20°). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

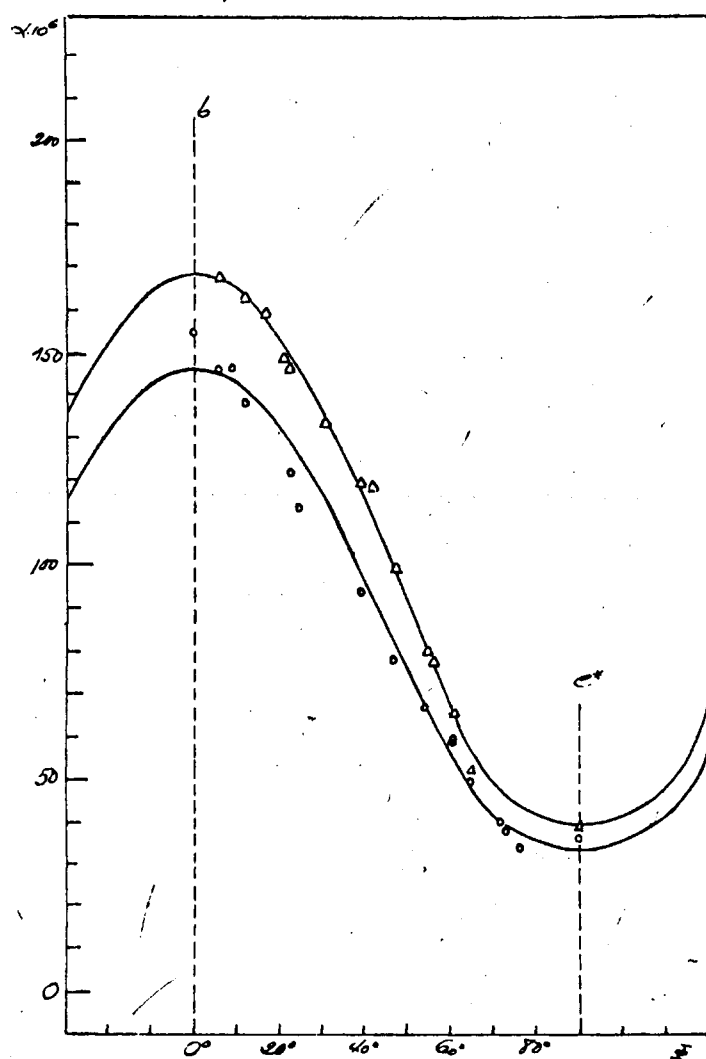


Fig. 8

Acido oxálico dihidratado. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (100); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50°C y los círculos al intervalo -185° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

Determinación de los coeficientes necesarios para la obtención
de las traslaciones a y b por mínimos cuadrados

0kl	k^4	l^4	$k^2 l^2$	$k^2 \text{sen}^2 \theta$	$l^2 \text{sen}^2 \theta$
031	81	1	9	3.7791	0.4199
032	81	16	26	3.8868	1.7248
033	81	81	81	4.0446	4.0446
045	256	828	400	13.5328	21.1450
034	81	256	144	4.3677 _q	7.7648
024	16	256	64	1.1012	4.4048
038	81	4096	576	6.2838	44.6848
039	81	6561	729	6.9723	62.7587
027	16	2401	196	1.6192	19.8332
029	16	2561	324	2.1872	44.2988
0210	16	1000	400	2.5304	63.2600
0212	16	20736	576	3.2968	118.6845
0213	16	28561	676	3.7340	157.7613
0014	0	38416	0	000000	66.7772
	<hr/> 838	<hr/> 118567	<hr/> 4211	<hr/> 47.3299	<hr/> 617.5489

VARIACION DE PARAMETROS

Para su deducción partimos de los valores existentes de la celda fundamental (ver ()). Son los siguientes:

$$a = 6,119 \text{ Å}, \quad b = 3,604 \text{ Å}, \quad c = 12,051 \text{ Å}, \quad \beta = 106^{\circ}16'$$

Sabemos que \underline{a} , \underline{c} , \underline{a}^* y \underline{c}^* son coplanarios y que

$$a^*a = 18^{\circ}16' \quad \text{y} \quad a^*c = 90^{\circ}$$

Aplicando a estos valores la expresión

$$a = A + B \cos 2\xi + C \sin 2\xi$$

en la que sustituyendo A, B y C por sus valores calculados a partir de la ecuación () obtuvimos:

$$a_{50^{\circ}\text{C}} = 34,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å}, \quad a_{-185^{\circ}\text{C}} = 22,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

$$c_{50^{\circ}\text{C}} = 65,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å}, \quad c_{-185^{\circ}\text{C}} = 48,5 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

Los valores de $a_{50^{\circ}\text{C}}$ y $a_{-185^{\circ}\text{C}}$ se obtuvieron directamente al resolver la ecuación (); tales valores son:

$$a_{b_{50^{\circ}\text{C}}} = 170,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å} \quad \text{y} \quad a_{b_{-185^{\circ}\text{C}}} = 147,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

Aplicando a su vez la expresión

$$w = w_0(1 + \alpha \Delta t)$$

donde w_0 representa las traslaciones a la temperatura ambiente, obtuvimos para los parámetros los valores siguientes:

$$\begin{aligned}
 a_{50^{\circ}\text{C}} &= 6,125 \text{ Å}., & a_{-185^{\circ}\text{C}} &= 6,091 \\
 b_{50^{\circ}\text{C}} &= 3,622 \text{ Å}., & b_{-185^{\circ}\text{C}} &= 3,493 \\
 c_{50^{\circ}\text{C}} &= 12,073 \text{ Å}., & c_{-180^{\circ}\text{C}} &= 11,930
 \end{aligned}$$

Con estos valores pasamos a calcular la variación paramétrica, que será de la forma

$$q = A + BT + CT^2 + \dots \quad ()$$

Para ello empenaremos por el parámetro a y establecemos el sistema siguiente:

$$6,125 = A + 323 B + 104.329 C$$

$$6,119 = A + 293 B + 85.849 C$$

$$6,091 = A + 88 B + 7,744 C$$

donde despreciamos los términos de grado superior a 2 en T (°K).

Sistema que una vez resuelto nos dió los siguientes valores:

$$A = 6,086., \quad B = 3,5 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad C = 2,69 \cdot 10^{-7}$$

Para expresar la variación en función de t° centígrados sustituiremos en la expresión () T del modo siguiente:

$$\text{haciendo } T = 273 + t$$

escribiremos

$$a = a_0 \left(1 + \frac{B + 546 C}{a_0} t + \frac{C}{a_0} t^2 \right)$$

donde a_0 representa el valor de la translación a, a cero grados centígrados.

En nuestro caso

$$a = 6,115 (1 + 2,97 \cdot 10^{-5} t + 4,41 \cdot 10^{-8} t^2)$$

Plantearíamos de modo semejante, para calcular b y c los sistemas siguientes:

Para el cálculo de la variación de b

$$3,822 = A + 323 B + 104,329 C$$

$$3,604 = A + 293 B + 85,849 C$$

$$3,495 = A + 93 B + 8,649 C$$

cuya solución es:

$$A = 3,449, \quad B = 4,8 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad C = 2,39 \cdot 10^{-7}$$

el cual una vez resuelto nos permitió expresar la variación del parámetro en función de t centigrada del modo siguiente:

$$b = 3,591 (1 + 1,28 \cdot 10^{-4} t + 6,65 \cdot 10^{-8} t^2)$$

y para calcular la variación correspondiente a c

$$12,073 = A + 323 B + 104,329 C$$

$$12,051 = A + 293 B + 85,849 C$$

$$11,930 = A + 93 B + 7,744 C$$

que resuelto nos dió

$$A = 11,897, \quad B = 3,6 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad C = 5,81 \cdot 10^{-7}$$

valores que nos permitieron expresar la variación paramétrica en función de t centigrados del modo siguiente:

$$c = 12,044 (1 + 5,56 \cdot 10^{-5} t + 4,82 \cdot 10^{-8} t^2)$$

En estas tres ecuaciones que expresan analíticamente la variación de los parámetros pedones al dar valores a t , representar gráficamente las variaciones experimentadas (Fig.).

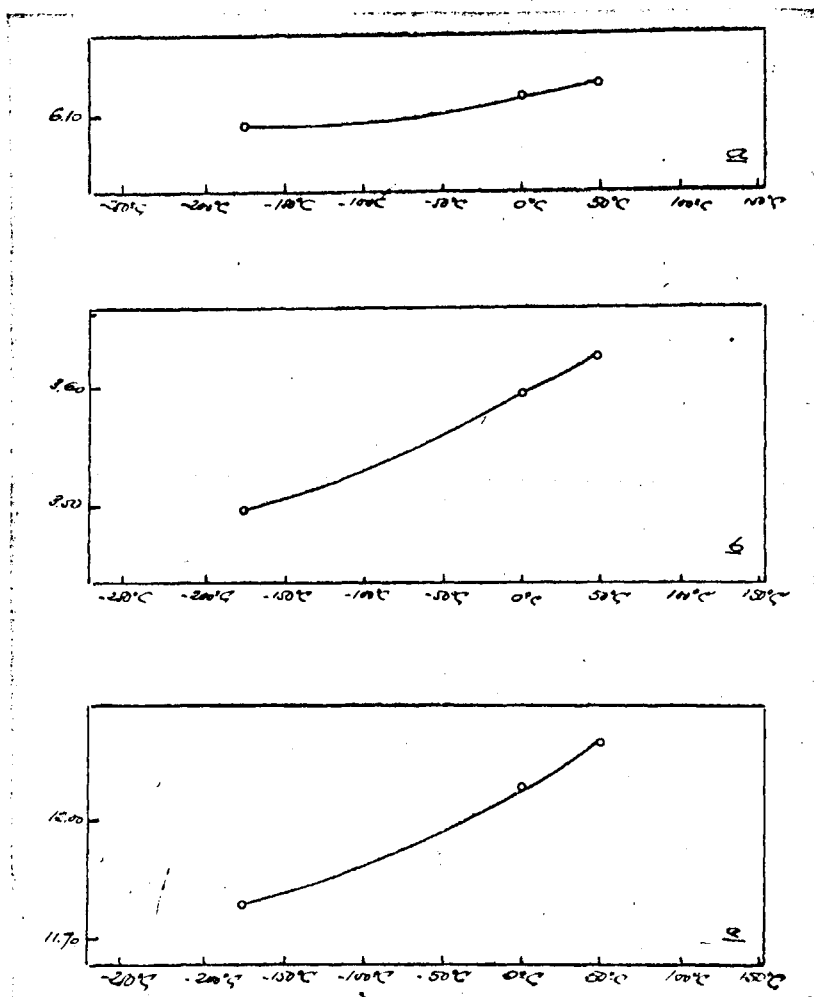


Fig. 9

Acido oxálico dihidratado. Variación de los parámetros a, b y c a las distintas temperaturas, deducida a partir de nuestros datos experimentales.

DESHIDRATACION DEL ACIDO OXALICO

Un monocristal a ambiente da un giratorio como el de la Fig. ,a) siendo el eje de giro 010 . Calentando a 50°C tiene lugar la coexistencia de las fases dehidratada y de la fase anhidra r6mbica (oxálico-) (Fig. ,b). De momento el fenómeno es superficial, pero al alcanzar los 60°C todo el monocristal ha pasado a la forma , en forma policristalina con una cierta orientación preferente (Fig. ,c)). A los 80°C se pierde esta orientación preferente y el aspecto es el típico de un diagrama de polvo (Fig. ,d)).

Dejando enfriar el cristal a temperatura ambiente, un diagrama obtenido después de unos 15 minutos demuestra que el oxálico anhidro comienza a hidratarse a temperatura ambiente, ya que coexisten en el diagrama líneas de Debye-Scherrer que corresponden a las dos fases, la -anhidra y la de oxálico dihidratado (Fig. ,e)). A las veinticuatro horas de permanecer la muestra a temperatura ambiente, el diagrama de rayos X (Fig. ,f)) revela que toda la muestra corresponde a la fase dihidratada de que se partió,

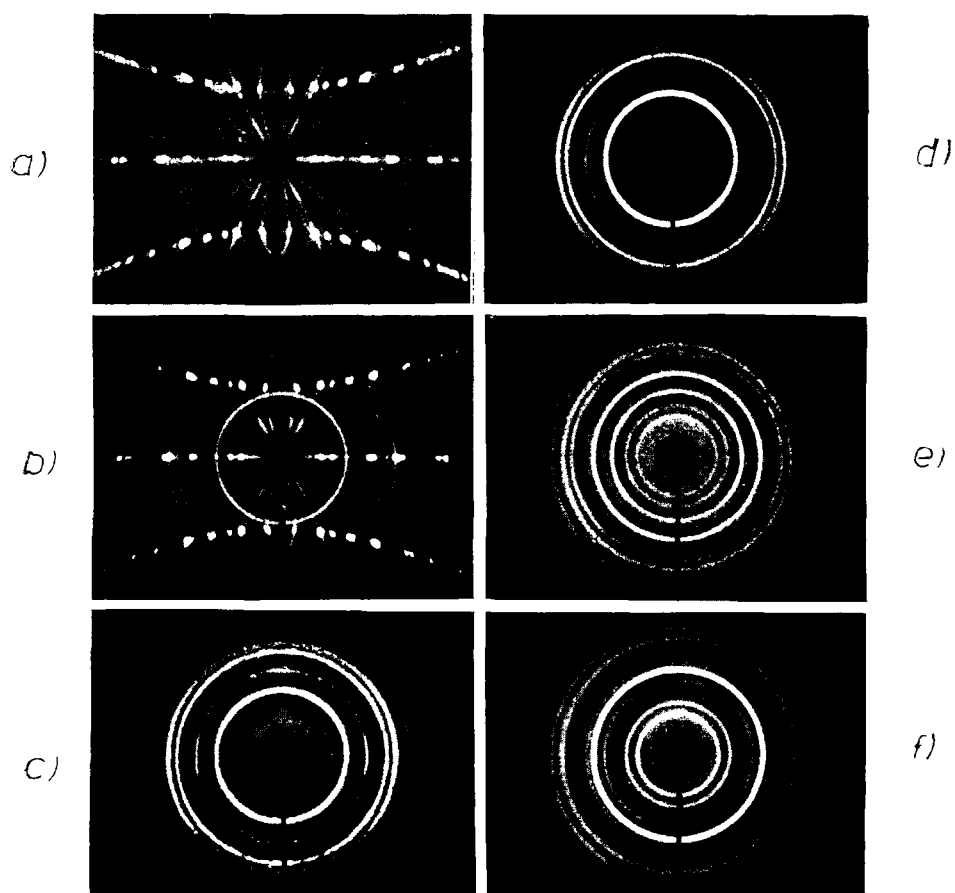


Fig. 10

Acido oxálico. Fotografías de difracción de rayos X (giratorias) en cámara plana, a distintas temperaturas. a) a 20°C; b) a 50°C (coexistencia de las fases dihidratada y anhidra); c) a 60°C, oxálico anhidro; d) a 80°C, oxálico anhidro; e) a 20°C, a los quince minutos de enfriar el cristal (coexistencia de las fases dihidratada y anhidra); f) 20°C a las veinticuatro horas, fase dihidratada.

pero en forma polieristalina.

Como verificación del proceso de deshidratación que la difracción de rayos X detecta al calentar el ácido oxálico, interesé obtener el termograma de una muestra de dicha sustancia (Fig.). Los datos que se detallan a continuación corresponden a los obtenidos en el Departamento de Química Analítica del Prof. Burriel. La muestra se ha volatilizado completamente a los 200°C. El punto de inflexión que aparece en la curva a los 85°C corresponde al momento en que se ha determinado el desprendimiento de las dos moléculas de agua.

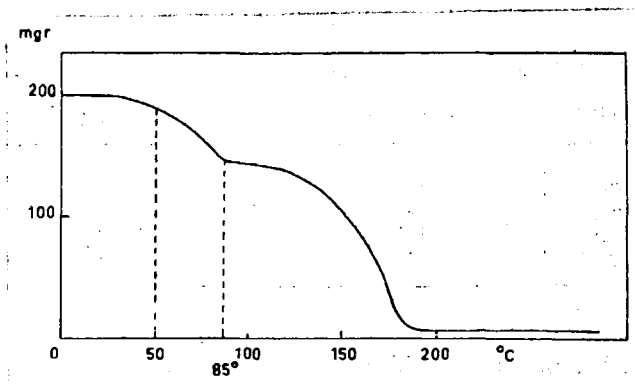


Fig. 11

Termograma del ácido oxálico dihidratado. En el punto de inflexión (a 85°C) se ha terminado el desprendimiento de las moléculas de agua. (Datos obtenidos en el Departamento de Química Analítica del Prof. F. Burriel).

ACIDO ADIPICO



Acido adípico

Analogamente al caso anterior, los Weissenberg obtenidos fueron los 010 y 001 a las temperaturas 20° y -100°C y 20° y 100°C.

Los Cuadros VII-X reúnen los valores experimentales obtenidos de los coeficientes de la dilatación térmica así como los teóricos aplicando mínimos cuadrados y su error relativo.

Los Cuadros XI y XII dan los elementos necesarios para el cálculo de las traducciones a, b y c por mínimos cuadrados, utilizando nuestros datos.

Las Figs. 12 y 13 dan las proyecciones de la estructura sobre planos principales y las secciones correspondientes del elipsoide de la dilatación.

La Fig. 14 da la superficie de la dilatación completa, relacionando con los ejes cristalográficos.

Las Figs. 15 y 16 dan los valores de α experimentales (representando por A y 0 los de alta y baja temperatura, respectivamente). Las curvas se han obtenido por mínimos cuadrados.

La Fig. 17 da la variación de los parámetros fundamentales, calculada por mínimos cuadrados.

Acido adipico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-

valo (-100° a 20°C) según los vectores recíprocos \bar{s}_{h01}

$h01$	Ad	$a \cdot 10^6$	ξ	$\cos 2\xi$	$\sen 2\xi$	$2\cos^2 2\xi$
802	0.0213	203.2	10°	0.93969	0.34202	1.7657
603	0.0167	199.1	13°30'	0.89101	0.45399	1.5877
403	0.0235	193.0	18°	0.80902	0.58779	1.3089
205	0.0190	157.3	30°	0.50000	0.86603	1.0000
207	0.0137	148.1	33°	0.50674	0.91355	0.3308
008	0.0116	117.4	42°54'	0.07324	0.99731	0.0107
209	0.0079	78.2	52°	-0.24192	0.97030	0.1179
208	0.0084	70.0	54°	-0.30002	0.95106	0.1909
4011	0.0047	51.1	61°	-0.52992	0.84805	0.5616
8012	0.0023	25.1	70°	-0.76604	0.64279	1.1735
8011	0.0015	15.2	74°	-0.84805	0.52992	1.4382
808	0.0000	0.0	91°	-0.99939	-0.03490	1.9973
10012	0.0006	7.2	98°	-0.96126	-0.27564	1.8474
10011	0.0016	15.1	104°	-0.88295	-0.46947	1.5576
12011	0.0045	48.8	117°50'	-0.57358	-0.81015	0.6578
1006	0.0102	137.2	144°	0.30902	-0.95106	0.1909
1005	0.0181	165.1	152°	0.55919	-0.82904	0.6253
801	0.0205	205.9	174°30'	0.98163	-0.19081	1.9253
		<hr/> 1836.8	<hr/>	<hr/> -0.8894	<hr/> 4.5327	<hr/> 18.2870

continua →

h01	$2\cos^2 \xi$ $\sin^2 2\xi$	$2 \cdot 10^6$ $\cos^2 \xi$	$2a \cdot 10^6$ $\sin^2 \xi$	$2\sin^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a}{a_t} \%$
602	0.6426	381.23	138.84	0.2339	201.4	0.9
603	0.8090	354.61	180.28	0.4116	196.5	1.3
403	0.9510	312.271	226.58	0.6906	188.3	2.4
205	0.8660	157.00	271.92	1.4999	157.1	0.1
207	0.7430	120.16	270.24	1.6690	147.6	0.2
008	0.1460	17.08	233.28	1.9892	113.9	3.0
209	-0.4694	-37.59	151.32	1.8823	92.3	5.0
208	-0.5877	-46.26	133.01	1.8088	75.4	6.6
4011	-0.8980	-53.94	86.47	1.4382	53.2	3.9
6012	-0.9846	-38.30	32.10	0.8258	29.3	14.4
6011	-0.8987	-25.44	15.86	0.5615	21.0	27.6
608	0.3699	0.00	-0.00	0.0024	15.8	5.8
10012	0.5298	-13.44	-3.84q	0.1519	19.6	25.0
10011	0.8289	-26.46	-14.06	0.4407	17.6	14.7
12011	0.9395	-55.00	-78.62	1.3416	48.8	0.9
1000	-0.5877	84.66	-260.56	1.8088	137.8	0.4
1005	-0.9270	184.46	-273.56	1.3744	163.0	0.1
801=	-0.3745	402.20	-77.90	0.0728	205.0	0.1
	0.7981	1717.24	1031.36	18.2034		+5.9

Acido adipico. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo

(20° a 100°C) según los vectores recíprocos \bar{S}_{h01}

h01	Ad	$\alpha \cdot 10^6$	ξ	cos 2 ξ	sen 2 ξ	2cos ² 2 ξ
602	0.0164	227.8	10°	0.93969	0.34202	1.7672
404	0.0167	202.1	21°	0.74314	0.66913	1.1040
006	0.0116	128.7	42°54'	0.07324	0.90731	0.0107
008	0.0085	125.2	42°54'	0.07324	0.99731	0.0107
209	0.0056	83.7	52°	-0.24192	0.97030	0.1170
409	0.0028	35.1	86°	-0.66913	0.74314	0.8951
10011	0.0017	25.2	104°	-0.88295	-0.46947	1.5576
10010	0.0022	31.1	110°30'	-0.75471	-0.65606	1.1377
1009	0.0025	60.2	119°	-0.52992	-0.84805	0.5611
1007	0.0099	125.5	136°	0.03490	-0.99939	0.0024
1006	0.0128	165.1	144°	0.30902	-0.95106	0.1909
1005	0.0147	195.6	152°	0.55919	-0.82804	0.6253
803	0.0191	216.5	160°40'	0.78079	-0.62479	1.2188
601	0.0252	245.0	172°30'	0.96593	-0.25882	1.8661
801	0.0185	241.1	174°30'	0.98163	-0.19081	1.9257
		2107.9		2.38217	-1.1082	12.9903

continua +

h01	$2 \cos 2\xi$ $\cos 2\xi$	-2ξ $\sin 2\xi$	-2ξ $\cos 2\xi$	$2 \sin^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_0}{a_t}$
602	0.6358	-154.70	-427.71	0.3812	232.2	1.8
404	0.9941	-270.68	-299.96	0.8952	206.1	1.0
006	0.1460	-256.70	-18.72	1.9892	123.6	3.8
008	0.1460	-247.81	-17.56	1.9892	123.6	1.2
209	-0.4694	-162.37	40.49	1.8823	87.5	4.3
409	-0.9942	-51.80	46.90	1.1042	38.7	9.4
10011	0.8289	23.50	44.02	0.4407	22.0	18.6
10010	0.9899	40.31	46.53	0.8606	39.1	20.0
1009	0.8988	100.94	63.65	1.4382	66.6	9.7
1007	-0.0680	250.11	-7.53	1.9967	134.6	6.7
1006	-0.5977	313.52	-99.61	1.8088	166.5	0.8
1005	-0.9270	324.53	-218.96	1.3744	196.4	0.3
803	-0.9751	268.46	-337.72	0.3306	221.0	2.0
801=	-0.4999	126.84	-473.09	0.1339	239.5	2.3
801	-0.3745	91.58	-472.36	0.0728	241.4	0.1
	-0.2572	395.78	-2130.63	16.5480		+5.1

Para el intervalo -100° a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -3673,60 \cdot 10^6 + 36 A \cdot 10^{12} - 1,378 B \cdot 10^{12} + 9,064 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -1717,24 \cdot 10^6 - 1,378 A \cdot 10^{12} + 18,287 B \cdot 10^{12} + 0,798 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -1031,35 \cdot 10^6 + 9,064 A \cdot 10^{12} + 0,798 B \cdot 10^{12} + 18,203 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$\begin{aligned} A &= 105,8 & B &= 101,9 & C &= 0,22 \\ \varphi &= 0^{\circ}04' & \alpha_{11} &= 3,9 & \alpha_{33} &= 207,7 \end{aligned}$$

Para el intervalo 20°C a 120°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -4215,3 \cdot 10^6 + 30 A \cdot 10^{12} + 4,864 B \cdot 10^{12} - 2,21 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -2130,6 \cdot 10^6 + 4,76 A \cdot 10^{12} + 12,990 B \cdot 10^{12} - 0,25 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ 395,7 \cdot 10^6 - 2,21 A \cdot 10^{12} - 0,230 B \cdot 10^{12} + 16,50 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$\begin{aligned} A &= 129,2 & B &= 119,1 & C &= -8,10 \\ \varphi &= (1)1^{\circ}55' & \alpha_{11} &= 4,1 & \alpha_{33} &= 242,3 \end{aligned}$$

CUADRO IX

Acido adipico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-
valo (-100° a 20°C) según los vectores reciprocos \bar{s}_{hko} .

hko	Δd	$\alpha_s \cdot 10^6$	θ_2	$2(1 - \cos^2 \theta_2)$	$2 \cos^2 \theta_2$	$2 \cdot 10^6 (1 - \cos^2 \theta_2)$
610	0.0242	202.2	12°30'	0.0938	1.9062	18.986
510	0.0234	195.1	15°	0.1342	1.8658	26.182
720	0.0225	188.0	21°	0.2572	1.7428	48.353
620	0.0217	181.3	24°	0.3308	1.6692	59.974
520	0.0204	170.1	28°	0.4410	1.5590	75.014
630	0.0184	154.5	34°	0.6252	1.3748	96.593
430	0.0151	126.2	45°	1.0000	1.0000	126.207
540	0.0141	118.1	46°30'	1.0524	0.9476	124.288
440	0.0122	102.2	52°15'	1.2506	0.7494	127.811
340	0.0099	83.0	60°	1.5000	0.5000	124.500
240	0.0073	61.1	69°	1.7434	0.2566	106.521
						934.419

continua →

hk0	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)^2}{\cos^2 \theta_2}$	$\frac{2\cos^2 (1-\cos^2 \theta_2)}{(1-\cos^2 \theta_2)}$	$\frac{2\cos^2}{\theta_2}$	$\frac{2(\cos^2}{\theta_2)^2}$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \theta$
610	0.0043	0.0892	385.393	1.816	201.0	0.5
510	0.0081	0.1250	363.861	1.740	197.6	1.2
720	0.0209	0.1811	327.496	1.513	187.2	0.4
620	0.0545	0.2754	302.589	1.385	181.0	0.2
520	0.0968	0.3432	265.185	1.209	171.7	0.9
630	0.1946	0.4289	212.283	0.941	156.1	1.1
430	0.5000	0.5000	126.201	0.500	124.5	1.5
540	0.5525	0.4974	111.852	0.441	120.0	1.7
440	0.7816	0.4683	76.588	0.273	103.3	1.1
340	1.1250	0.3750	41.500	0.125	82.2	1.0
240	1.5438	0.2399	15.678	0.032	61.6	0.7
	<u>0.8822</u>	<u>3.525</u>	<u>2228.626</u>	<u>9.075</u>		<u>+0.9</u>

CUADRO X

Acido adipico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-
vale (20° a 100°C) según los vectores recíprocos \bar{s}_{hko}

hko	Ad	$\alpha_c 10^6$	θ_2	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{2}$	$2\cos^2 \theta_2$	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{10^6}$
400	0.0301	294.2	0°	0.0000	2.0000	0.000
610	0.0210	235.1	12°30'	-0.0460	-1.9531	-22.024
510	0.0244	231.3	15°	-0.0670	-1.9329	-31.012
410	0.0308	235.8	18°30'	-0.1007	-1.8992	-47.504
720	0.0179	249.2	21°	-0.1285	-1.8714	-82.541
520	0.0191	197.5	28°	-0.2205	-1.7795	-487.077
420	0.0199	175.3	34°	-0.3126	-1.6872	-109.650
430	0.0145	148.1	45°	-1.5000	-1.5000	-149.101
230	0.01231	101.4	63°15'	-1.7974	-0.2025	-161.630
140	0.0079	77.1	79°	-1.8636	-0.0364	-148.390
						-818.929

hke	$2\cos^2\theta_2$ $\theta_2 \cdot 10^6$	$2(1-\cos^2\theta_2)$ $\theta_2 \cdot 10^6$	$2(1-\cos^2\theta_2)$ $\theta_2 (\cos^2\theta_2)$	$2(\cos^2\theta_2)$ $\theta_2 \cdot 10^6$	a_t	$\frac{a_t - a_o}{a_t}$
660	-498.480	0.00000	0.0000	2.000	243.1	1.6
610	-448.171	0.00438	0.0892	1.816	235.3	0.7
510	-431.582	0.00898	0.1250	1.740	232.2	0.7
410	-424.086	0.02028	0.1811	1.671	227.2	3.7
720	-423.842	0.03303	0.2248	1.518	222.3	8.3
520	-387.902	0.09717	0.3436	1.215	206.1	4.1
420	-240.932	0.19559	0.4295	0.944	189.7	7.3
430	-149.101	0.50000	0.5000	0.500	156.6	4.3
230	-41.077	1.27100	0.3227	0.0820	103.9	2.5
140	-5.605	1.85700	0.0701	0.0026	74.5	3.2
	-2870.703	3.987	2.285	11.484		3.7

Para el intervalo -100° a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-934,419 + 4,8822 \alpha_{b\Delta} + 3,525 \alpha_{a\Delta} = 0$$

$$-2228,626 + 3,525 \alpha_{b\Delta} + 9,975 \alpha_{a\Delta} = 0$$

del que se obtuvo:

$$\alpha_b = 40,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{A}^{-1}, \quad \alpha_{a\Delta} = 209,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{A}^{-1}$$

- - - - -

Para el intervalo 20° y 120°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-831,092 + 3,987 \alpha_{b\Delta} + 2,285 \alpha_{a\Delta} = 0$$

$$-2956,940 + 2,285 \alpha_{b\Delta} + 11,434 \alpha_{a\Delta} = 0$$

del que se obtuvo:

$$\alpha_b = 68,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{A}^{-1}, \quad \alpha_{a\Delta} = 245,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{A}^{-1}$$

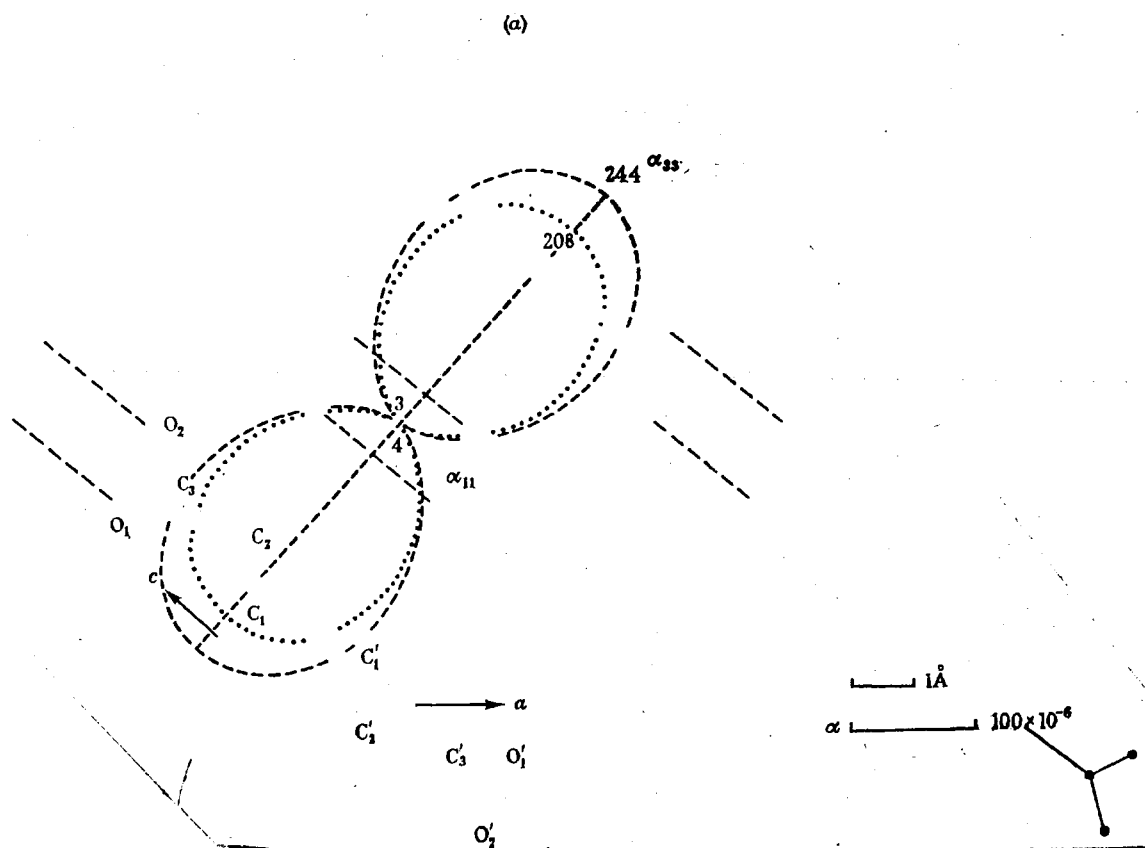


Fig. 12

Acido adípico. Sección principal del elipsoide que contiene las direcciones principales, máxima y mínima, y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo de 20° a 100°C y la de puntos al intervalo -100° a 20°C .

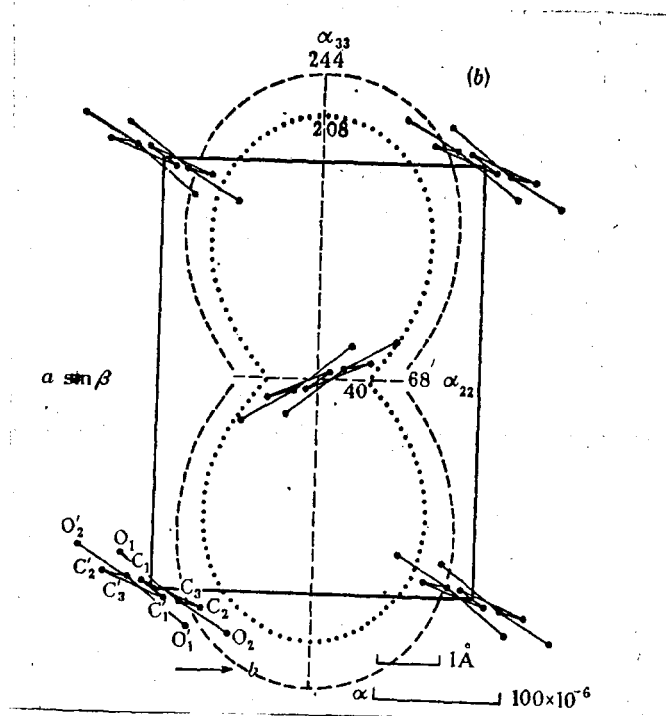


Fig. 13

Acido adípico. Sección principal del elipsoide que contiene las direcciones principales α_{33} y α_{22} y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo de 20°C a 100°C y la de puntos al intervalo -100°C a 20°C .

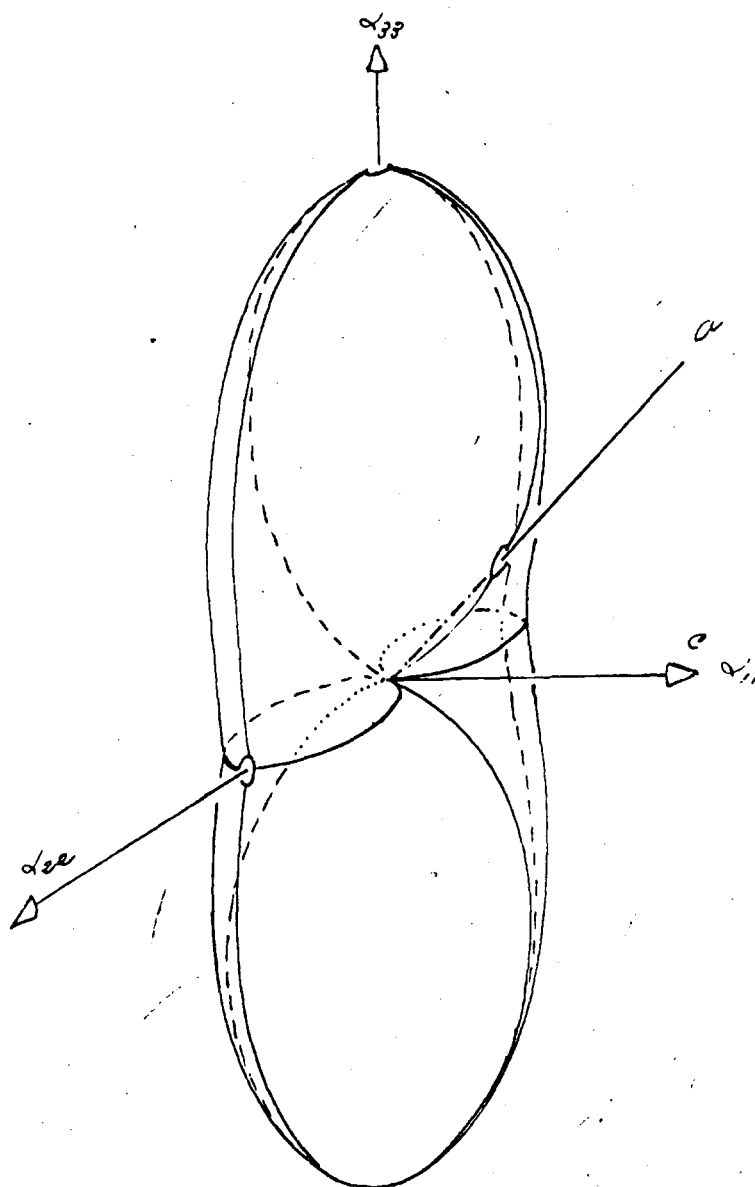


Fig. 14

Acido adípico. Superficie de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos ($\alpha_{22} = b$).

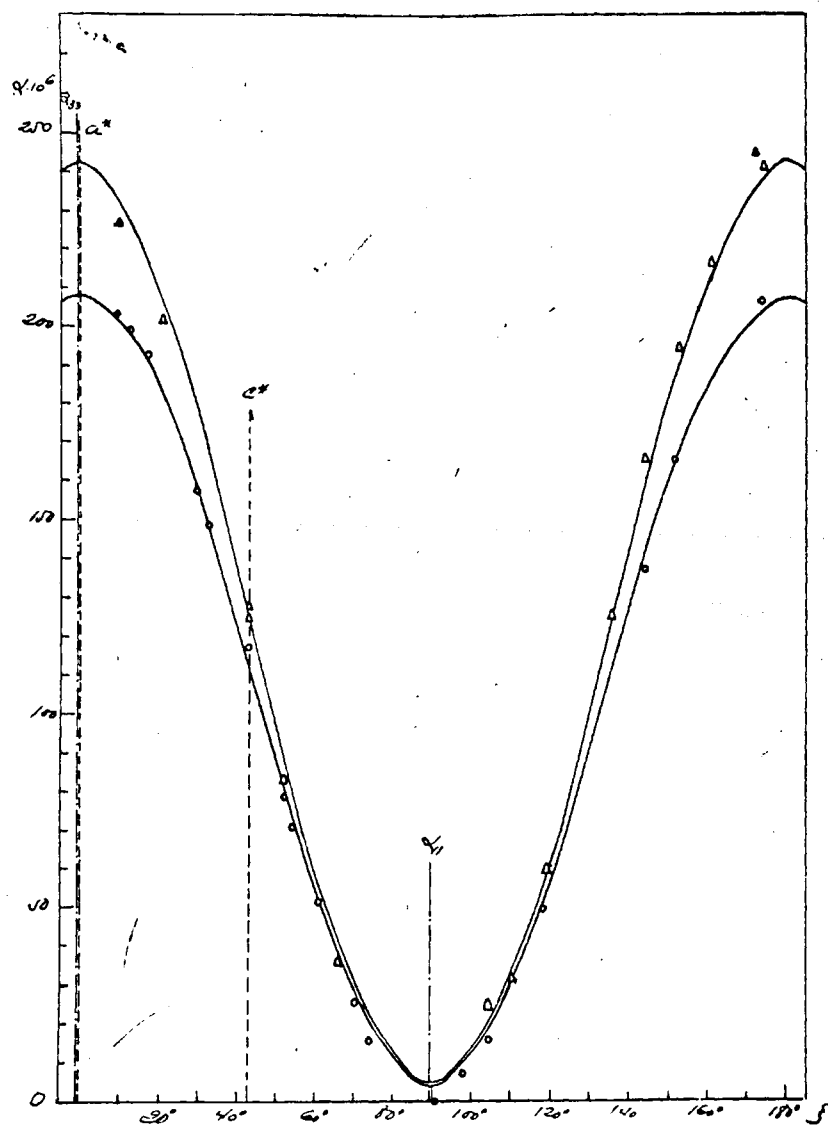


Fig. 15

Acido adípico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (010); (los triángulos corresponden al intervalo 20°C a 100°C y los círculos al intervalo -100°C a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.



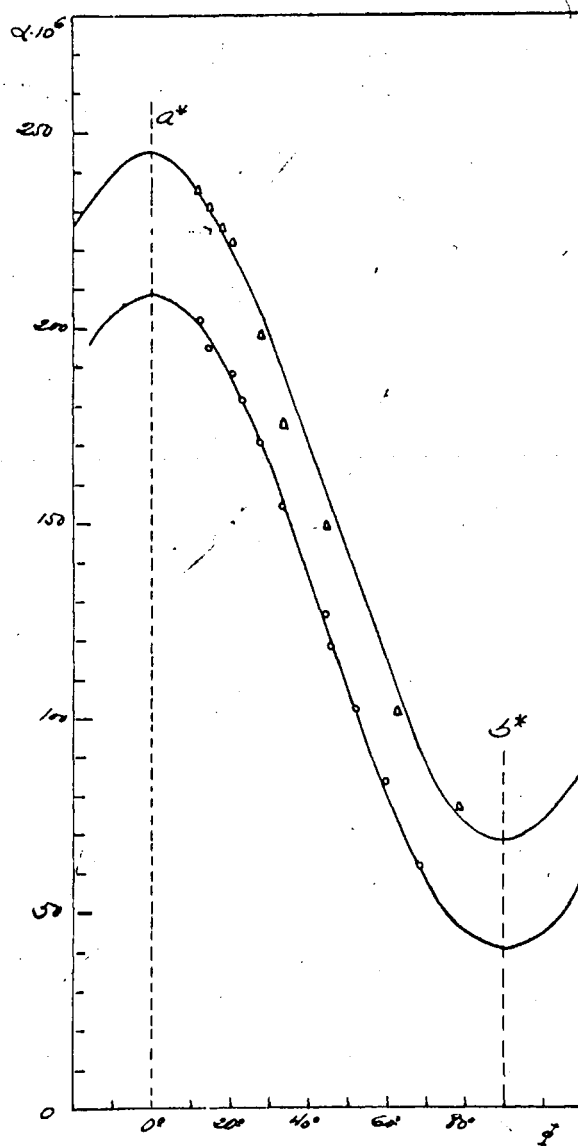


Fig. 16

Acido adípico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (100); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 100°C y los círculos al intervalo -100° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

CUADRO XI

Determinación de los coeficientes necesarios para la obten-

CIÓN DE las traslaciones a y b por mínimos cuadrados

$hk\theta$	h^2	k^2	h^2k^2	$h^2 \sin^2 \theta$	$k^2 \sin^2 \theta$
400	256	0	0	3.2328	0.00000
610	1296	1	36	17.0459	0.47361
510	625	1	25	8.2712	0.33085
410	256	1	16	9.5825	0.22391
620	1296	16	144	19.0738	2.11932
520	625	16	100	9.9832	1.59412
420	256	16	64	4.6689	1.16724
430	256	81	144	6.4820	3.64617
340	81	256	144	4.2057	7.47680
230	16	81	36	1.0020	2.25450
240	16	256	64	1.6266	6.50656
	<hr/> 4979	<hr/> 725	<hr/> 773	<hr/> 79.1586	<hr/> 25.79308

Con los valores del Cuadro escribimos el siguiente sistema:

$$4979 A + 773 B = 79,158$$

$$773 A + 725 B = 25,793$$

sistema que resuelve nos dió los siguientes valores:

$$A = 0,0124 \text{ y } B = 0,0223$$

que sustituidos en () nos dieron los siguientes valores para las traslaciones a y b

$$a = 10,16 \text{ Å y } b = 5,16 \text{ Å}$$



CUADRO XII

**Determinación de los coeficientes necesarios para la
obtención de la traslación c por mínimos cuadrados**

h01	$(\frac{\sin^2 \beta}{d^2} - \frac{h^2}{a^2})c^2 - \frac{2hl \cos \beta}{a} - l^2 = 0$	c	$\frac{I_0}{n}$
200	$0.587 c^2 + 2.388 c - 81 = 0$	9.72	10.03
209	$0.406 c^2 + 2.123 c - 64 = 0$	10.20	
409	$0.288 c^2 + 4.776 c - 81 = 0$	10.40	
6012	$0.407 c^2 + 9.553 c - 144 = 0$	10.42	
6011	$0.266 c^2 + 8.757 c - 121 = 0$	10.45	
608	$0.041 c^2 + 6.369 c - 64 = 0$	10.85	
10011	$0.340 c^2 - 14.595 c + 121 = 0$	11.22	
10010	$0.406 c^2 - 13.269 c + 100 = 0$	11.79	
1007	$0.484 c^2 - 9.288 c + 49 = 0$	9.59	
1006	$0.469 c^2 - 7.961 c + 36 = 0$	8.48	
1005	$0.435 c^2 - 6.634 c + 25 = 0$	8.44	
803	$0.234 c^2 - 3.184 c + 9 = 0$	9.59	
601	$0.066 c^2 - 0.796 c + 1 = 0$	10.62	
602	$0.220 c^2 - 1.592 c - 4 = 0$	9.20	
404	$0.262 c^2 - 1.592 c - 9 = 0$	9.65	
205	$0.389 c^2 - 1.326 c - 25 = 0$	9.90	
207	$0.681 c^2 - 1.857 c - 49 = 0$	10.00	
006q	$0.354 c^2 - 36 = 0$	10.08	
008	$0.620 c^2 - 64 = 0$	10.16	
		190.75	

VARIACION DE PARAMETROS

Para su deducción partimos de los valores existentes de la celda fundamental (ver ()). Son los siguientes:

$$a = 10,07 \text{ \AA}, \quad b = 5,16, \quad c = 10,03, \quad \beta = 42^\circ 59'$$

Sabemos que \underline{a} , \underline{c} , $\underline{a^*}$ y $\underline{c^*}$ son coplanarios y que

$$aa^* = 47^\circ 01' \quad \text{y} \quad a^*c = 90^\circ$$

operando de modo análogo a las sustancias estudiadas con anterioridad, obtuvimos

$$a_{120^\circ\text{C}} = 107,0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, \quad a_{-100^\circ\text{C}} = 100,0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

$$c_{120^\circ\text{C}} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, \quad c_{-100^\circ\text{C}} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

Los valores de q_y a 120° y -100°C , respectivamente se obtuvieron directamente al resolver las ecuaciones () y (); tales valores son:

$$b_{120^\circ\text{C}} = 48,1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, \quad b_{-100^\circ\text{C}} = 40,1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

Aplicando para cada uno de estos valores la expresión

$$m = m_0(1 + \alpha \Delta t)$$

obtendremos para las traslaciones arriba indicadas los valores correspondientes a las temperaturas experimentadas; son los siguientes:

$$\begin{aligned} a_{120^\circ\text{C}} &= 10,177 \text{ \AA}, & a_{-100^\circ\text{C}} &= 9,949 \text{ \AA} \\ b_{120^\circ\text{C}} &= 5,195 \text{ \AA}, & b_{-100^\circ\text{C}} &= 5,134 \text{ \AA} \\ c_{120^\circ\text{C}} &= 10,034 \text{ \AA}, & c_{-100^\circ\text{C}} &= 10,025 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Con estos valores y de modo análogo al caso anterior pasamos a calcular la variación paramétrica estableciendo los sistemas siguientes: Para el cálculo de la variación de a:

$$10,177 = A + 393 B + 154,449 C$$

$$10,070 = A + 293 B + 85849 C$$

$$9,949 = A + 173 B + 29929 C$$

donde despreciamos los términos de grado superior a 2 en $T(^{\circ}K)$.

Sistema que una vez resuelto nos dió:

$$A = 9,788,, \quad B = 9,90 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad C = 2,65 \cdot 10^{-7}$$

valores que expresados en función de t° centígrados nos permitió escribir:

$$a = 10,048 (1 + 1,02 \cdot 10^{-4} t + 2,63 \cdot 10^{-8} t^2)$$

Para el cálculo de b y c plantearíamos de modo semejante a las sustancias estudiadas anteriormente las ecuaciones siguientes:

Para el cálculo de la variación de b

$$5,134 = A + 173 B + 29929 C$$

$$5,160 = A + 293 B + 85849 C$$

$$5,195 = A + 393 B + 154449 C$$

donde despreciamos los términos de grado superior a 2 en $T(^{\circ}K)$.

Sistema que una vez resuelto nos dió:

$$A = 5,151,, \quad B = -2,7 \cdot 10^{-4},, \quad C = 9,7 \cdot 10^{-7}$$

;

valores que expresados en función de t° centígrados nos permiti6 escribir

$$b = 5,158 (1 + 4,85.10^{-5} t + 1,88.10^{-8} t^2)$$

y para calcular la variación correspondiente a c

$$10,025 = A + 173 B + 29929 C$$

$$10,030 = A + 293 B + 85849 C$$

$$10,034 = A + 393 B + 154449 C$$

cuya solución es:

$$A = 10,081,, \quad B = 4,1.10^{-5},, \quad C = 0,1.10^{-9}$$

valores que expresados en función de t° centígrados nos permiten escribir:

$$c = 10,029 (1 + 4,08.10^{-6} t)$$

Con estas tres ecuaciones, que expresan analíticamente la variación de los parámetros podemos al dar valores a t representar graficamente la variación experimentada (Fig.).



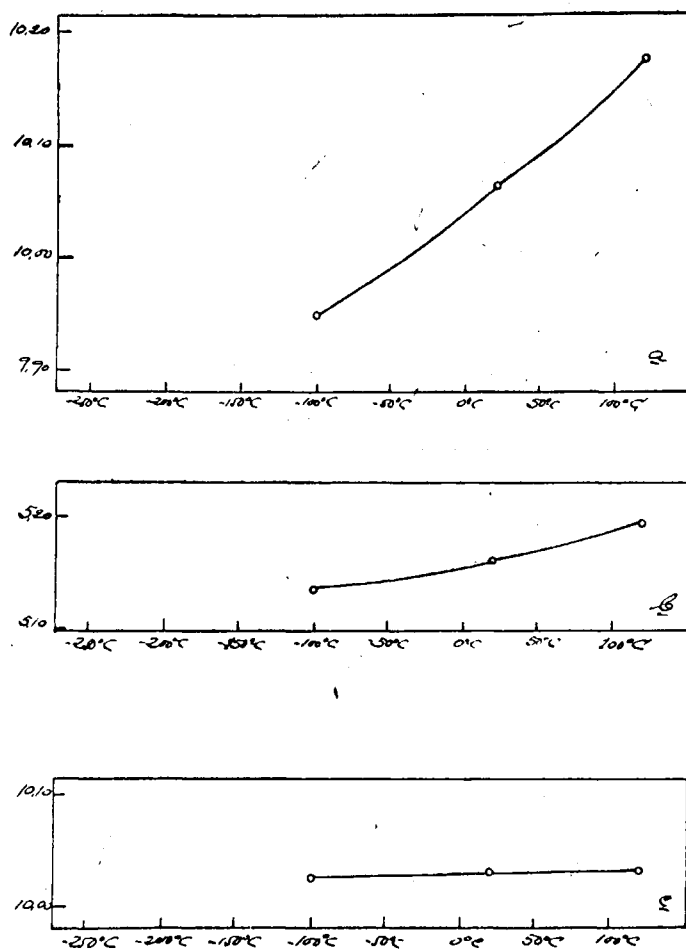


Fig. 17

Acido adípico. Variación de los parámetros a , b y c a las distintas temperaturas, deducida a partir de nuestros datos experimentales.



ACIDO SUCCINICO

Acido succínico

De modo análogo a las sustancias anteriores, los Weissenbergs obtenidos fueron los 010 y 010 a las temperaturas 20°C y -185°C y 20°C y 120°C.

Los Cuadros XII-XV reúnen los valores experimentales obtenidos de los coeficientes de la dilatación térmica así como los teóricos obtenidos por mínimos cuadrados, aplicando nuestros datos y el error relativo de los mismos.

Los Cuadros XVI y XVII aportan los elementos necesarios para el cálculo de las traslaciones a, b y c por mínimos cuadrados.

La Fig. 18 da las proyecciones de la estructura sobre planos principales y las secciones principales correspondientes del elipsoide de la dilatación.

La Fig. 19 da la superficie de la dilatación completa y su relación con los ejes cristalográficos.

Las Figs. 20 y 21 dan los valores de α experimentales (representados por A y B los de alta y baja temperatura, respectivamente). Las curvas se

han obtenido por mínimos cuadrados.

La Fig. 22 da la variación de los parámetros fundamentales calculada por mínimos cuadrados.

Acido succinico. Coeficientes de dilatación térmica en el in-
tervalo (-185° a 20°C) según los vectores recíprocos \bar{S}_{h01} .

h01	Ad	a 10 ⁶	ξ°	cos 2 ξ	sen 2 ξ	2 cos ² 2 ξ
401	0.0214	135.1	6°15'	0.97630	0.21644	1.9663
203	0.0199	118.2	23°	0.69488	0.71934	0.9650
204	0.0187	111.1	27°	0.58779	0.80902	0.6908
006	0.0092	70.2	46°23'	-0.04827	0.99883	0.0046
207	0.0039	20.0	70°	-0.76604	0.64279	1.1735
408	0.0014	4.1	94°	-0.99027	-0.13917	1.9810
407	0.0011	3.2	102°	-0.91355	-0.40874	1.6689
608	0.0063	37.0	121°	-0.46947	-0.88295	0.4407
607	0.0139	54.1	129°	-0.20701	-0.97815	0.0864
804	0.0156	111.3	155°	0.64279	-0.76604	0.8261
401	0.0269	134.2	172°	0.96126	-0.27564	1.8480
		803.5		0.4673	-0.0622	11.567

continua +

bol	$2 \cos 2\epsilon$ $\sin 2\epsilon$	$2 \cos 2\epsilon$ 10^6	$2 \cos 2\epsilon$ 10^6	$2 \cos^2 2\epsilon$	$a_t 10^6$	$\frac{a_t - a}{a_t} \%$
601	0.4224	58.47	263.79	0.0936	136.0	0.7
203	0.9992	170.04	164.20	1.0347	118.5	0.3
204	0.9308	179.76	130.58	1.3089	111.6	0.5
006	-0.0962	140.23	-6.76	1.9932	69.8	0.7
207	-0.9846	25.71	-30.64	0.8261	20.9	4.6
408	0.2754	-1.14	-8.12	0.0386	3.8	7.9
407	0.7430	-6.67	-14.98	0.3308	8.2	0.0
608	0.8288	-63.33	-34.74	1.5590	36.6	1.1
607	0.4066	-105.83	-22.49	1.9129	53.9	0.4
604	-0.9846	-170.51	143.08	1.1735	111.1	0.2
401	-0.5298	-73.98	257.98	0.1519	133.7	0.4
	<u>2.0310</u>	<u>150.75</u>	<u>841.90</u>	<u>10.3866</u>		<u>+1.5</u>



Acido succinico. Coeficientes de dilatación térmica en el
intervalo (20° a 120°C) según los vectores recíprocos \bar{e}_{h01} .

$h01$	Δd	$a \cdot 10^6$	ξ°	$\cos 2\xi$	$\sen 2\xi$	$2 \cos^2 2\xi$
203	0.0225	222.1	23°	0.89456	0.71934	0.9650
006	0.0127	138.8	46°23'	-0.04827	0.99893	0.0046
208	0.0058	67.2	66°30'	-0.68200	0.73135	0.9025
408	0.0019	20.1	94°	-0.99027	-0.13917	1.9619
407	0.0024	23.1	102°	-0.91355	-0.40674	1.6699
606	0.0115	138.3	138°	0.10453	-0.99452	0.0218
605	0.0137	179.1	146°15'	0.38268	-0.92388	0.2928
804	0.0163	207.9	155°	0.64279	-0.76684	0.8261
401	0.0242	238.4	172°	0.96126	-0.27564	1.8480
		<u>1228.0</u>		<u>0.15190</u>	<u>-1.05647</u>	<u>0.4907</u>

continua →

bol	$2 \cos 2\xi$ $\sin 2\xi$	$2 \sin 2\xi$ 10^6	$2 \cos 2\xi$ 10^6	$2 \sin^2 2\xi$	$a_t 10^6$	$\frac{a_t - a_o}{a_t}$
263	0.9992	319.236	308.402	1.0347	226.7	2.0
006	-0.0962	276.645	-13.305	1.9952	141.9	2.3
208	-0.9973	98.246	-91.666	1.0697	64.6	4.0
403	0.2754	-5.587	-39.798	0.0386	19.4	3.5
407	0.7430	-18.757	-42.180	0.3296	25.8	6.8
606	-0.2078	-275.884	28.912	1.9780	139.5	0.8
605	-0.7068	-319.847	132.483	1.7068	173.0	0.6
604	-0.9846	-318.519	267.282	1.1735	205.7	1.3
401	-0.5298	-191.425	-458.328	0.1519	247.7	3.9
	<u>-1.5051</u>	<u>-375.492</u>	<u>1008.448</u>	<u>9.4792</u>		<u>+2.7</u>

Para el intervalo -185°C a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -1607,0 \cdot 10^6 + 22 A \cdot 10^{12} + 0,934 B \cdot 10^{12} - 0,124 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -841,9 \cdot 10^6 + 0,934 A \cdot 10^{12} + 11,576 B \cdot 10^{12} + 2,030 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -150,75 \cdot 10^6 - 0,124 A \cdot 10^{12} + 2,030 B \cdot 10^{12} + 10,380 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$A = 70,34 \quad B = 66,78 \quad C = 2,67$$

$$\psi = 1^{\circ}08' \quad \epsilon_{11} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ Å} \quad \epsilon_{33} = 137,1 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

- - - - -

Para el intervalo 20° a 120°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -2457,6 \cdot 10^6 + 18 A \cdot 10^{12} + 0,303 B \cdot 10^{12} - 2,110 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -1008,4 \cdot 10^6 + 0,303 A \cdot 10^{12} + 8,490 B \cdot 10^{12} - 1,505 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ 289,8 \cdot 10^6 - 2,110 A \cdot 10^{12} - 1,505 B \cdot 10^{12} + 9,479 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$A = 137,4 \quad B = 117,7 \quad C = 10,2$$

$$\psi = 2^{\circ}28' \quad \epsilon_{11} = 19,1 \cdot 10^{-6} \text{ Å} \quad \epsilon_{33} = 235,7 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

Acido succínico. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo

(-185° a 20°C) según los vectores recíprocos \bar{S}_{hko} .

hko	Δd	$\alpha_e \cdot 10^6$	θ_2	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{\theta_2}$	$2\cos^2 \theta_2$	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{\theta_2} \cdot 10^6$
200	0.0463	124.4	0°	0.00000	2.00000	2 0.000
210	0.0493	135.9	11°30'	0.07950	1.92040	10.822
320	0.0348	146.5	15°	0.13408	1.86582	19.650
440	0.0207	121.8	22°30'	0.29320	1.70680	35.714
450	0.0196	119.6	27°	0.41224	1.58776	49.307
340	0.0287	130.3	29°	0.47016	1.52984	61.720
230	0.0355	114.0	32°	0.56180	1.43820	64.045
350	0.0223	110.9	34°30'	0.64172	1.35828	71.215
250	0.0237	97.4	46°	1.03508	0.96492	95.137
200	0.0166	84.9	58°	1.43842	0.56158	122.206
150	0.0237	74.9	64°30'	1.62934	0.37066	120.372
170	0.0166	68.6	71°	1.78810	0.20190	122.728
190	0.0131	60.0	75°	1.86806	0.13394	126.940
1110	0.0104	65.1	77°	1.89884	0.10116	123.640
						1022.896

continua +

hko	$\frac{2(1-\cos^2 \phi_2)^2}{\phi_2^2}$	$\frac{2(1-\cos^2 \phi_2)\cos^2 \phi_2}{\phi_2^2}$	$\frac{2(\cos^2 \phi_2)}{\phi_2^2}$	$\frac{2(\cos^2 \phi_2)}{\phi_2^2}$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_{t_0}}{a_t}$
200	0.0000	0.0000	248.92	2.000	136.8	8.7
210	0.0031	0.0764q	261.04	1.843	133.7	1.6
320	0.0089	0.1250	272.60	1.735	130.2	12.3
440	0.0429	0.2502	207.07	1.450	125.6	3.0
450	0.0649	0.3272	188.99	1.254	121.1	1.3
340	0.1104	0.3595	198.87	1.162	118.9	9.9
230	0.1578	0.4039	163.02	1.029	115.5	0.9
350	0.2058	0.4357	149.82	0.916	108.4	2.3
250	0.5356	0.4992	88.24	0.463	97.6	0.2
280	1.0344	0.4037	47.57	0.157	82.5	2.5
150	1.3272	0.3019	27.33	0.068	75.2	0.4
170	1.5984	0.1893	14.48	0.022	68.6	0.0
190	1.7409	0.1248	9.04	0.008	66.3	2.6
1110	1.8019	0.0958	6.57	0.005	65.1	0.0
	<hr/> 8.6522	<hr/> 3.5926	<hr/> 1883.56	<hr/> 12.112		<hr/> 43.2

Acido succinico. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo (20° a 130°C) según los vectores recíprocos S_{hkl} .

hkl	Δd	$a_0 \cdot 10^6$	θ_2	$2(1-\cos^2 \theta_2)$	$\sec^2 \theta_2$	$2 \cdot 10^6 (1-\cos^2 \theta_2)$
210	0.0317	259.7	12°	0.00666	1.91334	22.503
220	0.0400	240.1	22°45'	0.29910	1.70090	89.723
230	0.0245	200.7	32°	0.56181	1.43820	112.750
240	0.0257	175.5	40°	0.82650	1.17350	144.630
250	0.0187	153.1	46°	1.03500	0.96492	157.750
350	0.0210	119.6	64°15'	1.62242	0.37750	104.03
060	0.0196	89.9	90°	2.00000	0.00000	180.00
						<hr/> 901.388

continúa *

hkl	$\frac{2(1-\cos^2 \theta_2)}{\theta_2^2}$	$\frac{\cos^2 \theta_2}{1-\cos^2 \theta_2}$	$\cos^2 \theta_2$	$\frac{2(\cos^2 \theta_2)}{\theta_2^2}$	θ_2	$\frac{\theta_2^2 - \theta_2^0}{\theta_2^0}$
210	0.0037	0.0029	0.9668	1.8300	240.1	4.4
220	0.0447	0.2541	0.0744	1.4450	229.8	4.3
230	0.1577	0.4039	0.0864	1.0340	208.2	3.6
240	0.3415	0.4869	0.0521	0.6885	185.7	5.4
250	0.5356	0.4393	0.0443	0.4654	168.1	8.0
150	1.3160	0.3062	0.515	0.0712	118.5	0.0
060	2.0000	0.0000	0.00	0.0000	86.0	3.5
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>		<hr/>
	4.3992	2.0319	1591.75	5.5341		44.4

Para el intervalo de temperatura -185° a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-1022,896 + 8,6822 \cdot b^* + 3,5926 \cdot a^* = 0$$

$$-1883,560 + 3,5926 \cdot b^* + 12,112 \cdot a^* = 0$$

del que se obtuvo

$$a^* = 136,8 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ y } b^* = 61,4 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega$$

- - - - -

Para el intervalo de temperatura 20° a 120°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-901,388 + 4,399 \cdot b^* + 2,031 \cdot a^* = 0$$

$$-1591,750 + 2,031 \cdot b^* + 5,534 \cdot a^* = 0$$

del que se obtuvo

$$a^* = 255,6 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ y } b^* = 88,8 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega$$



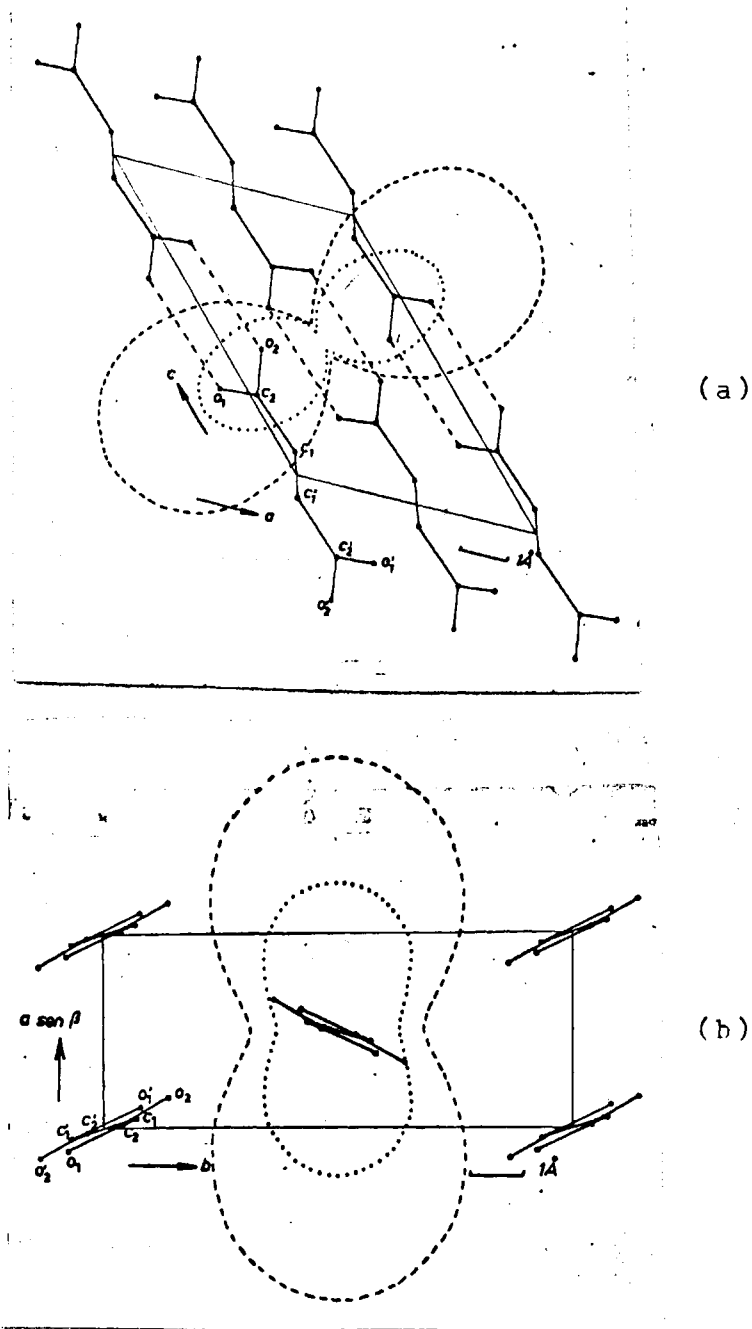


Fig. 18

Acido succínico. Las secciones principales de la dilatación térmica en las proyecciones según $[010]$ (a) y $[001]$ (b), en los intervalos de temperatura 20° a 130°C (línea a trazos) y -185° a 20°C (línea de puntos).

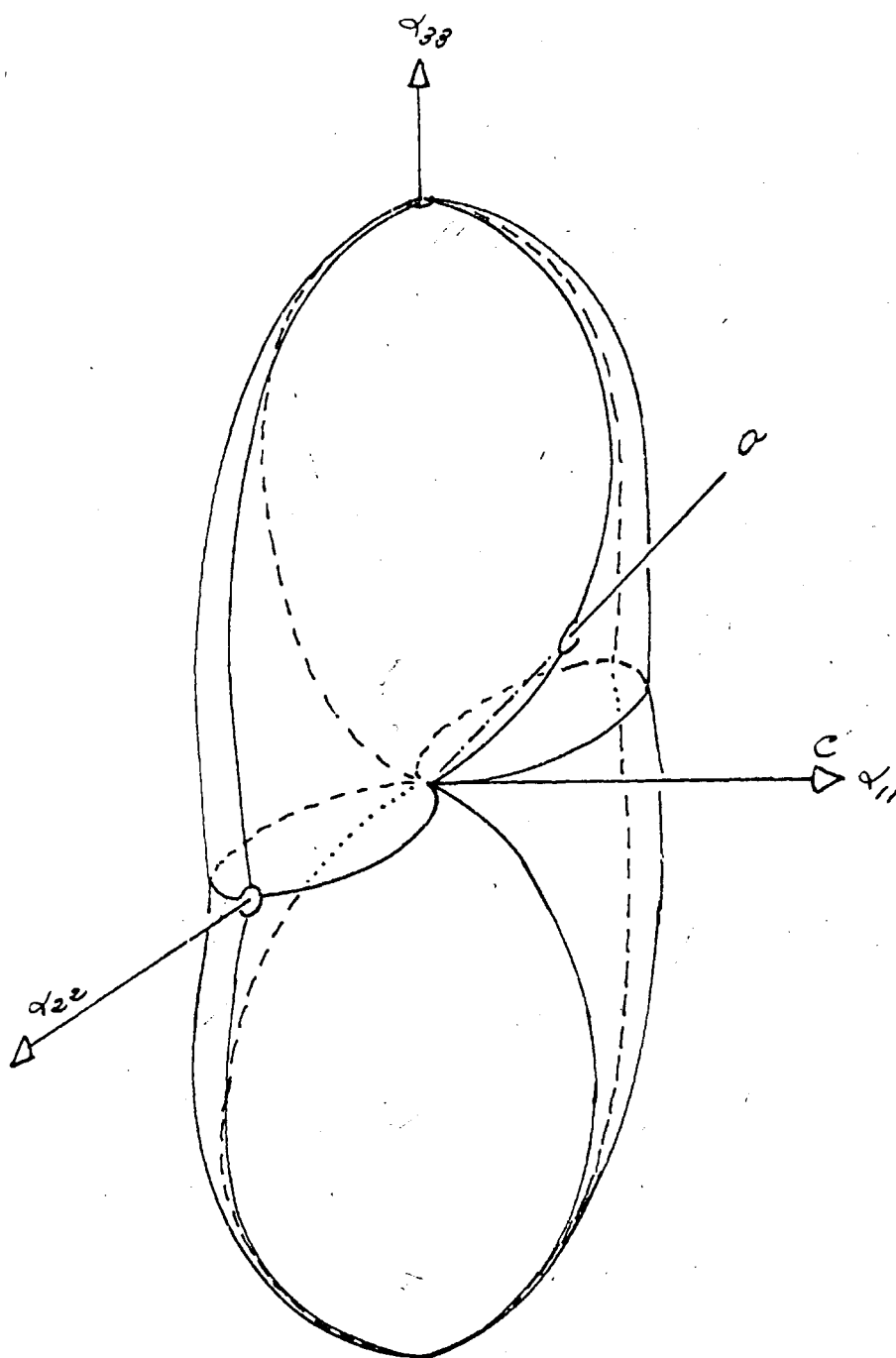


Fig. 19

Acido succínico. Superficie de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos, ($\alpha_{22} \equiv b$).

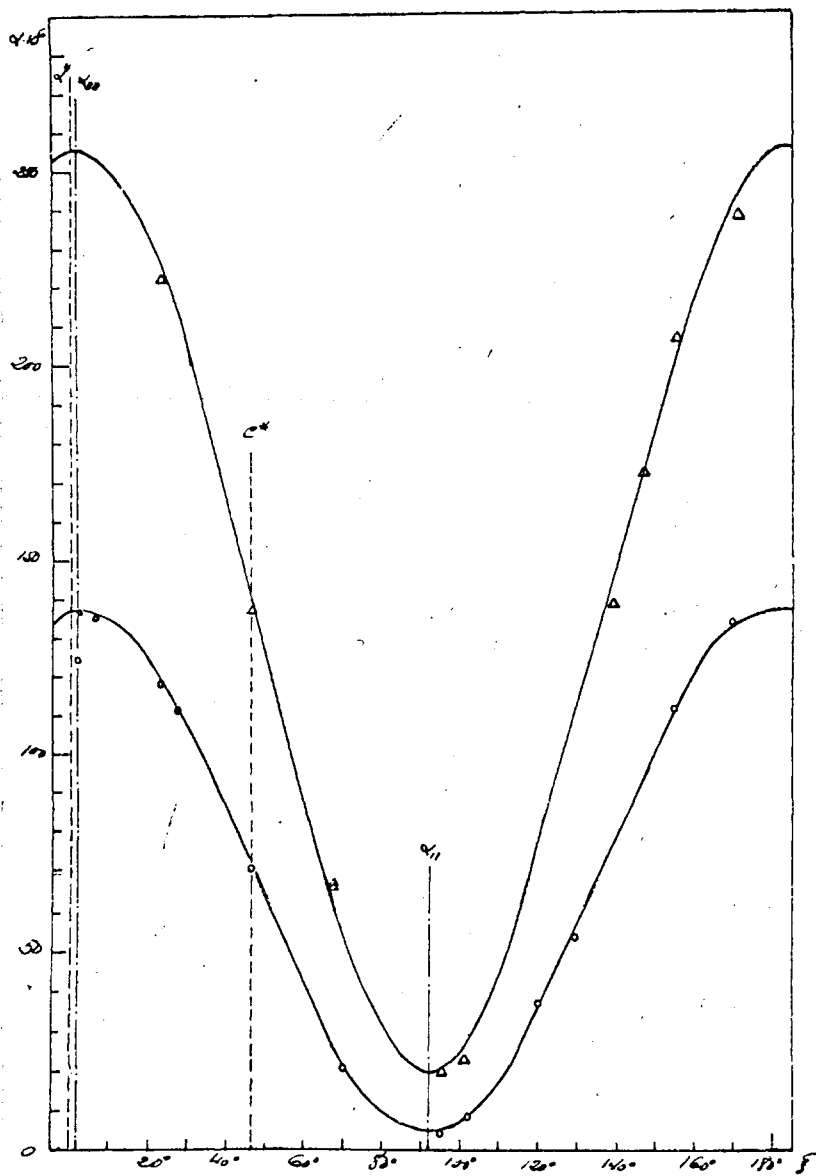


Fig. 20

Acido succínico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (010); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 130°C y los círculos al intervalo -185° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

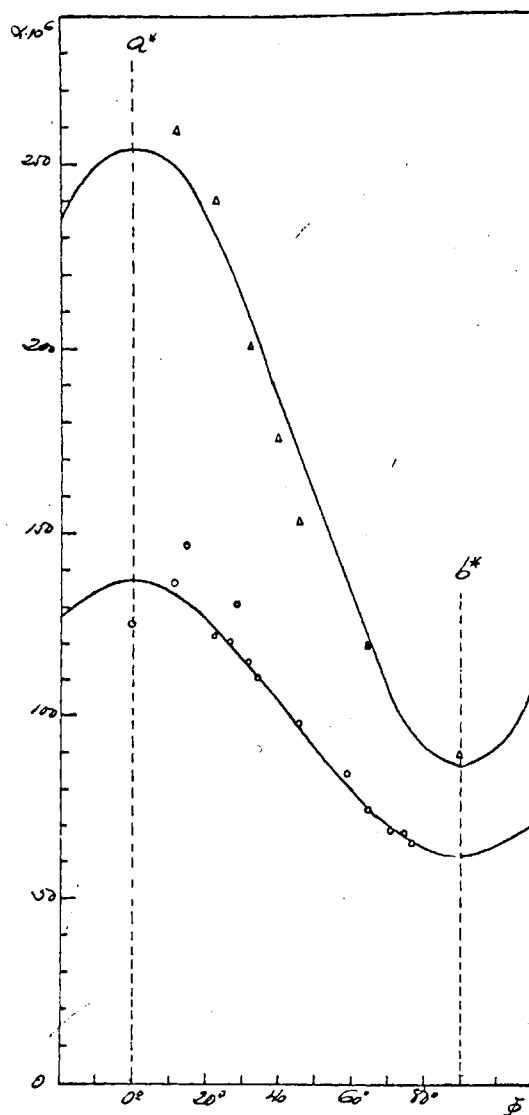


Fig. 21

Acido succínico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (100); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 180°C v los círculos al intervalo -185° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados).



CUADRO XVI

Determinación de los coeficientes necesarios para la obtención de las traslaciones a y b por mínimos cuadrados

hko	h^2	k^2	$h^2 k^2$	$h^2 \text{sen}^2 \theta$	$k^2 \text{sen}^2 \theta$
200	16	0	0	0.6988	0.0000
210	16	1	4	0.7260	0.1815
320	81	16	36	3.7917	1.6052
220	16	16	16	0.8200	0.8200
440	256	256	256	14.1376	13.0752
450	256	625	400	14.1376	22.0900
340	81	256	144	4.6188	8.2112
230	16	81	36	0.9640	2.1690
350	81	625	225	5.2326	14.5350
250	16	625	100	1.4500	9.0625
260	16	4096	256	2.6208	41.9328
150	1	625	25	0.2315	5.7875
170	1	2401	49	0.4125	20.2125
190	1	6561	81	0.6499	32.6419
1110	1	14641	121	0.9545	115.4945
060	0	1296	0	0.0000	9.7380
	<u>855</u>	<u>32121</u>	<u>1749</u>	<u>51'4463</u>	<u>317.6368</u>

Con los valores del Cuadro escribimos el siguiente sistema:

$$855 A + 1749 B = 31,4483$$

$$1749 A + 32121 B = 317,6366$$

sistema que resuelto nos dió los siguientes valores:

$$A = 0,0445 \text{ y } B = 0,0074$$

que sustituidos en { } nos dieron los siguientes valores para las traslaciones a y b

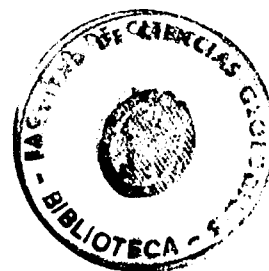
$$a = 5,044 \text{ Å y } b = 8,917 \text{ Å}$$

CUADRO XVII

Determinación de los coeficientes necesarios para la
obtención de la traslación c por mínimos cuadrados

h01	$(\frac{\sin^2 \delta}{d^2} - \frac{h^2}{a^2})ac^2 - 2hlc \cos \delta c - a1^2 = 0$	c	$\frac{lc}{n}$
401	$0.8124 c^2 - 5.519 c - 504 = 0$	7.60	7.674
203	$1.8516 c^2 - 8.278 c - 45.36 = 0$	7.66	
204	$2.8098 c^2 - 11.038 c - 80.64 = 0$	7.67	
006	$3.0864 c^2 - 181.44 = 0$	8.66	
307	$1.6773 c^2 + 19.316 c - 246.96 = 0$	7.70	
408	$-0.2768 c^2 + 44.152 c - 322.56 = 0$	7.66	
407	$-0.8366 c^2 + 38.633 c - 246.96 = 0$	7.66	
607	$-2.8561 c^2 + 57.950 c - 246.96 = 0$	6.09	
606	$-3.3994 c^2 + 49.672 c - 181.44 = 0$	8.28	
605	$-2.9751 c^2 + 41.393 c - 126.00 = 0$	9.41	
604	$-2.9539 c^2 + 33.114 c - 80.64 = 0$	7.64	
401	$-0.6304 c^2 + 5.519 c - 5.04 = 0$	7.06	

92.09



VARIACION DE PARAMETROS

Para su deducción partimos de los valores existentes de la celda fundamental (ver ()). Son los siguientes:

$$a = 5,10,., b = 8,88,., c = 7,61 \text{ y } \beta = 91^{\circ}03'$$

Sabemos que \underline{a} , \underline{c} , $\underline{a^*}$ y $\underline{c^*}$ son coplanarios y que

$$aa^* = 1^{\circ}03' \quad \text{y} \quad a^*c = 90^{\circ}$$

operando de modo análogo a las sustancias estudiadas anteriormente, obtuvimos resolviendo ()

$$\begin{aligned} a_{120^{\circ}\text{C}} &= 133,0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, & a_{-185^{\circ}\text{C}} &= 70,8 \cdot 10^{-6} \text{ \AA} \\ c_{120^{\circ}\text{C}} &= 19,9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, & c_{-185^{\circ}\text{C}} &= 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA} \end{aligned}$$

Los valores de a_b a 50°C y -185°C se obtuvieron directamente resolviendo las ecuaciones () y () tales valores son:

$$a_{b_{120^{\circ}\text{C}}} = 86,9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA} \text{ y } a_{b_{-185^{\circ}\text{C}}} = 61,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

Aplicando a su vez la expresión

$$m = m_0 (1 + \alpha \Delta t)$$

donde m_0 representa las traslaciones a la temperatura ambiente, obtuvimos para los parámetros los valores siguientes:

$$\begin{aligned} a_{120^{\circ}\text{C}} &= 5,167 \text{ \AA}, & a_{-185^{\circ}\text{C}} &= 5,026 \text{ \AA} \\ b_{120^{\circ}\text{C}} &= 8,957 \text{ \AA}, & b_{-185^{\circ}\text{C}} &= 8,758 \text{ \AA} \\ c_{120^{\circ}\text{C}} &= 7,625 \text{ \AA}, & c_{-185^{\circ}\text{C}} &= 7,604 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Con estos valores y de modo análogo al utilizado en sustancias anteriormente estudiadas, pasamos a calcular las variaciones paramétricas estableciendo los sistemas adecuados. Empezando por la traslación a, tenemos:

$$5,187 = A + 393 B + 154449 C$$

$$5,100 = A + 293 B + 85849 C$$

$$5,026 = A + 88 B + 7744 C$$

donde despreciamos los términos superiores al cuadrático en $T(^{\circ}K)$.

Sistema que una vez resuelto nos dió:

$$A = 5,019,, \quad B = 1,9 \cdot 10^{-6} \quad y \quad C = 9,80 \cdot 10^{-7}$$

valores que nos permiten dar la variación de a en función de t° centígrados (haciendo la transformación adecuada) del modo siguiente:

$$a = 5,090 (1 + 1,03 \cdot 10^{-4} t + 1,88 \cdot 10^{-7} t^2)$$

Planteamos de modo semejante, para el cálculo de las variaciones de b y c los siguientes sistemas:

$$8,957 = A + 393 B + 154449 C$$

$$8,980 = A + 293 B + 85849 C$$

$$8,768 = A + 88 B + 7744 C$$

que una vez resuelto, da los siguientes valores:

$$A = 8,735,, \quad B = 3,010^{-4} \quad y \quad C = 6,86 \cdot 10^{-7}$$

Con estos valores pudimos expresar la variación de b con la temperatura (expresada en $^{\circ}C$), del siguiente modo:

$$b = 8,867 (1 + 7,55 \cdot 10^{-5} t + 7,73 \cdot 10^{-8} t^2)$$

y para el cálculo de la variación de c

$$7,623 = A + 393 B + 154,449 C$$

$$7,610 = A + 293 B + 85,849 C$$

$$7,604 = A + 88 B + 7,744 C$$

que resuelto nos da

$$A = 7,608, \quad B = -1,9 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad C = 3,65 \cdot 10^{-7}$$

valores que permiten expresar la variación paramétrica en función de t° centígrados del siguiente modo:

$$c = 7,608 (1 + 1,30 \cdot 10^{-5} t + 4,79 \cdot 10^{-8} t^2)$$

En las tres ecuaciones, que expresan analíticamente la variación de los parámetros podemos al dar valores a t , representar gráficamente las variaciones experimentadas (Fig.).

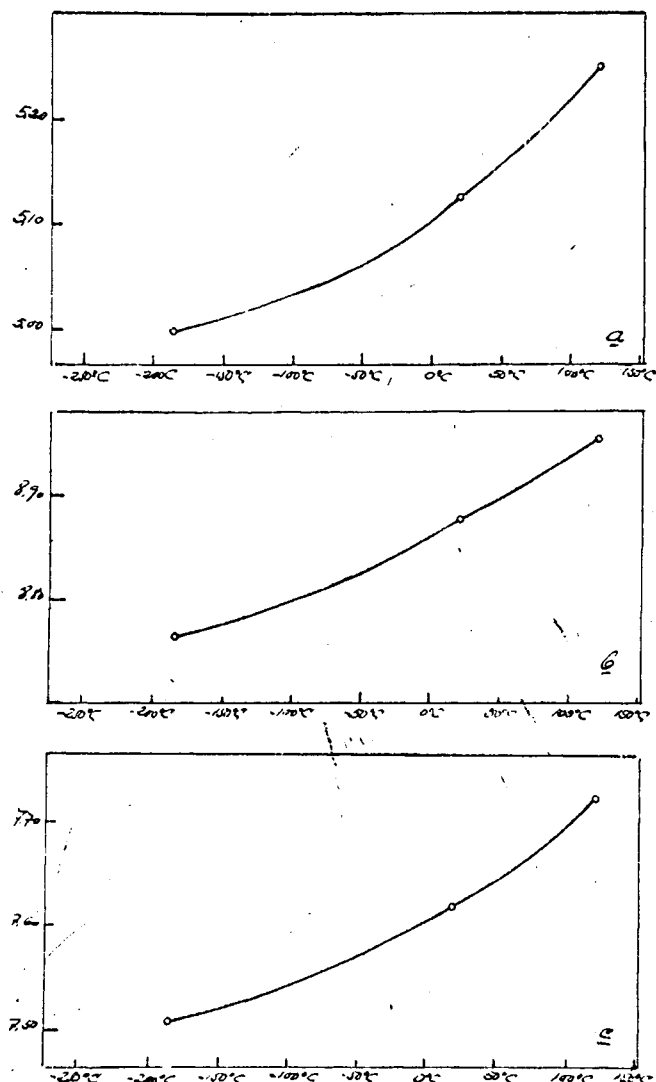


Fig. 22

Acido succínico. Variación de los parámetros \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} a las distintas temperaturas, deducida a partir de nuestros datos experimentales.

VARIACION DE LA POSICION MOLECULAR CON LA TEMPERATURA
EN LOS ACIDOS ADIPICO Y SUCCINICO

Para cada una de estas sustancias se ha comprobado experimentalmente (*) que la sección del elipsoide de dilatación que contiene los valores máximo e intermedio (ϵ_{11} y ϵ_{22}) del mismo coincide con el plano definido por las direcciones cristalográficas a^* y b ; verificándose:

dirección ϵ_{11} coincide con a sen

dirección ϵ_{22} coincide con b .

Por otra parte se verifica (para los valores máximo y mínimo de la dilatación):

dirección ϵ_{11} coincide con a sen

dirección ϵ_{33} coincide con c (cristalográfica).

Partiendo de datos estructurales elaborados por Robertson y Morrison () se construyó la proyección de ambas estructuras sobre los mencionados pla-

(*) Datos obtenidos en el Departamento de Cristalografía Física, C.S.I.C.

nes (Fig.).

El problema que se abordó fué comprobar la existencia de cambios en la posición molecular debidos a la variación de los parámetros fundamentales con la temperatura y calcular numericamente la posible variación; pasando por último a relacionarlas entre sí.

ADIPICO

Experimentalmente se consiguieron datos a las temperaturas -100°C , 20°C y 100°C .

Las expresiones (calculadas por mínimos cuadrados) que nos dan los valores de los tres parámetros fundamentales en función de la temperatura son las siguientes:

$$a = 9,805 + 7,8 \cdot 10^{-4}T + 5,19 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$b = 6,151 - 2,7 \cdot 10^{-4}T + 9,70 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$c = 10,016 + 4,1 \cdot 10^{-5}T$$

A partir de estos datos llegamos a calcular los siguientes valores: (en Å)



$\Delta a \text{ sen } \beta$		Δb	
100° a 20°C	20° a 100°C	-100° a 20°C	20° a 100°C
0,172	0,166	0,026	0,035

Δc	
-100° a 20°C	20° a 100°C
0,003	0,004

Dada la constitución de las celda elemental, se utilizará en lo sucesivo la cuarta parte del valor de los incrementos calculados.

Morrison y Robertsen dan una inclinación de la molécula con relación a b, posición que debe considerarse como media de la vibración a que está so metida la molécula; mediante tanteos, teniendo en cuen ta la diferente variación de las dos direcciones se ha llegado a determinar los valores que toma la incli nación a las temperaturas arriba indicadas y que damos a continuación:

a sens b			a sens c		
T°	Inclina- ción de la molé- cula	Posiciones ex- tremas de la oscilación	Inclina- ción de la molé- cula	Posiciones ex- tremas de la oscilación	
-100	29°30'		82°		
20	30°10'	31°15' 29° 7'	83°10'	81°39' 84°23'	
100	30°43'	32°47' 28°40'	83°20'	81°55' 84°40'	

SUCCINICO

Experimentalmente se consiguieron datos a las temperaturas: -185°C y 130°C.

Las expresiones calculadas análogamente que para el adipico, que dan los valores de los tres parámetros fundamentales en función de la temperatura son las siguientes:

$$a = 5,048 - 5,1 \cdot 10^{-5} T + 1,08 \cdot 10^{-8} T^2$$

$$b = 8,742 + 2,29 \cdot 10^{-4} T + 0,82 \cdot 10^{-8} T^2$$

$$c = 7,627 - 2,28 \cdot 10^{-4} T + 8,88 \cdot 10^{-7} T^2$$

A partir de estos datos llegamos a obtener los siguientes valores: (en Å)

Aa sen β		A b	
-185° a 20°C	20°C a 130°C	-185° a 20°C	20° a 130°C
0,095	0,094	0,111	0,079

A c	
-185° a 20°C	20° a 130°C
0,007	0,015

Análogamente al caso del adipico, se llega a construir la siguiente tabla de valores:

a sen β			a sen α	
T°	Inclina- ción de la molé- cula	Posiciones ex- tremas de la oscilación	Inclina- ción de la molé- cula	Posiciones ex- tremas de la oscilación
-185	26°45'		76°6'	
20	26°	28°12' 23°50'	76°	75°8' 77°4'
130	24°30'	27°54' 21°35'	76°15'	74°50' 77°43'

Despreciando la dilatación térmica según c (dirección de la cadena) los cambios más importantes son observados en b y en c. Si este cambio es debido a la simple variación de la amplitud de la molécula rígida, Ad_{100} y Ab estarán condicionados por una situación similar a la que se indica en la Fig. .

$\bar{O}\bar{A}$ representa esquemáticamente la posición de equilibrio de la proyección de la molécula a baja temperatura y OA' y OA'' son las posiciones extremas debidas a la amplitud térmica de la vibración (conocida por libración, como tracción directa del término inglés "libration") a baja temperatura. Las posiciones respectivas a la más alta temperatura están dadas por OB , OB' y OB'' . La proyección de tales puntos sobre los ejes a^0 y b determinan la variación de tales ejes con la temperatura, indicada en nuestro caso por Ad_{100} y Ab .

Siguiendo este esquema, hemos calculado la variación media del ángulo que la molécula forma con los citados ejes y la amplitud angular de la vibración que puede explicar la dilatación térmica observada, en dos sustancias, adípico y suceínico. La posición molecular con la que se comparan los datos observados fué calculada a partir de análisis de la estructura cristalina realizados por Broadley y colaboradores () y Harrison y Robertson () para el β -succínico y -adípico tomando como posición media de equilibrio la correspondiente a la temperatura ambiente y su variación para baja y alta temperatura ha sido bien

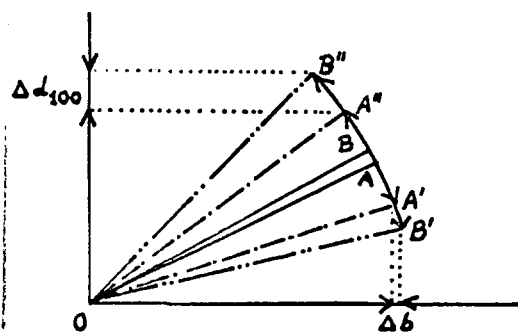


Fig. 23

Esquema del mecanismo de la dilatación térmica.

determinada.

El aumento en la vibración angular ha sido referido a la posición molecular a baja temperatura para la cual se supone que la vibración angular es cero.

La consideración de los presentes resultados es que un aumento de unos pocos grados en la vibración angular de la molécula, y además un pequeño desplazamiento de la disposición angular de las moléculas en la celda unidad da una buena explicación de carácter cuantitativo de la dilatación térmica.

ACIDO PIMELICO

Ácido pinélico

Se obtuvieron como en casos anteriores los Weissenbergs 010 y 100 a las temperaturas 20°C y -175°C y 20°C y 35°C.

Los cuadros XVIII-XXI reúnen los valores experimentales obtenidos de los coeficientes de la dilatación térmica, así como los teóricos obtenidos por mínimos cuadrados, aplicando nuestros datos y, el error relativo de los mismos.

El Cuadro XXII da los elementos necesarios para el cálculo de las traslaciones a y b por mínimos cuadrados.

Las Figs. 24 y 25 dan las proyecciones de la estructura sobre planos principales y las secciones principales correspondientes del elipsoide de la dilatación.

La Fig. 26 da la superficie de la dilatación completa y su relación con los ejes cristalográficos.

Las Figs. 27 y 28 dan los valores de α experimentales (representados por A y B los de alta y

baja temperatura, respectivamente). Las curvas se han obtenido por mínimos cuadrados.

La Fig. 29 da la variación de los parámetros fundamentales calculada por mínimos cuadrados.

Acido pinélico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-

VALO (-180° a 20°C) según los vectores recíprocos \bar{S}_{h01} .

$h01$	$\Delta\theta$	$\alpha_{\theta} \cdot 10^6$	ξ°	$\cos 2\xi$	$\sin 2\xi$	$2\cos^2 2\xi$
802	-0.0039	-23.0	4°30'	0.9976	0.1564	1.9508
804	-0.0034	-21.6	8°30'	0.9563	0.2923	1.8290
608	-0.0024	-14.3	18°	0.8090	0.5878	1.3089
6010	-0.0018	-11.7	21°	0.7431	0.6691	1.1043
4010	-0.0008	-4.2	26°	0.6156	0.7880	0.7579
2014	0.0020	10.4	38°	0.2419	0.9703	0.1170
2016	0.0026	15.1	39°	0.2079	0.9781	0.0888
0018	0.0060	32.6	49°20'	-0.1506	0.9885	0.0445
̄022	0.0084	49.1	59°30'	-0.4848	0.8746	0.4700
̄026	0.0095	60.9	68°	-0.7193	0.6946	1.0347
̄8028	0.0108	69.9	77°30'	-0.9063	0.4226	1.6427
̄10010	0.0088	36.4	128°30'	-0.2249	-0.9743	0.1011
̄12020	0.0044	28.9	132°30'	-0.0871	-0.9962	0.0151
̄12018	0.0037	20.1	138°	-0.1045	-0.9945	0.0218
̄12016	0.0008	5.0	144°	0.3090	-0.9510	0.1969
̄12014	0.0002	1.2	149°30'	0.4848	-0.8746	0.4700
̄12012	-0.0010	-6.3	155°	0.6427	-0.7660	0.8261
̄1008	-0.0023	-12.7	160°30'	0.7771	-0.6293	1.2078
̄1002	-0.0038	-23.3	176°	0.9902	-0.1391	1.9610
		212.5		5.2969	1.0974	15.1419

153

continua →

$h01$	$2\cos 2\xi$ $\cos 2\xi$	$a \cdot 10^6$ $\cos 2\xi$	$a \cdot 10^6$ $\sin 2\xi$	$2\sin^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_e}$
802	0.9080	-22.7168	-3.5978	0.0489	-23.3	1.3
804	0.5590	-20.6560	-6.3151	0.1709	-21.6	---
608	0.9509	-11.5689	-8.4053	0.6908	-14.1	1.4
6010	0.9944	-8.6947	-7.8288	0.8953	-10.9	7.3
4010	0.9702	-2.5857	-3.3096	1.2418	-4.4	4.5
2014	0.4692	2.5159	10.0911	1.8829	10.4	---
2016	0.4067	3.1394	14.7700	1.9134	15.7	4.0
0018	-0.2978	-4.9124	32.2277	1.9543	33.3	4.1
2022	-0.8480	-23.8041	42.9428	1.5298	49.5	0.8
4026	-0.9992	-43.8078	42.3047	0.9650	60.7	0.3
6028	-0.7660	-63.3510	29.5411	0.3571	69.5	0.6
10010	0.4383	-8.1881	-35.4670	1.8986	35.4	3.0
12020	0.1736	-2.5189	-28.78981	1.9845	27.7	4.4
12018	0.2078	2.1010	-19.9898	1.9780	18.5	9.8
12016	-0.5877	1.5451	-4.7553	1.8088	7.0	28.5
12014	-0.8480	0.5817	-1.0495	1.5298	1.1	10.0
12012	-0.9846	-4.0495	4.8260	1.1735	-6.6	4.5
1008	-0.9781	-9.8698	7.9923	0.7920	-13.9	8.6
1002	-0.2754	-23.0732	3.2426	0.0387	-23.8	2.1
	-1.1058	-229.9138	68.4303	22.8549		4.8

CUADRO XIX

Acido pínálico. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo

NM1	(20° a 35°C) según los vectores recíprocos \vec{E}_{h01} .					
	Ad	$\alpha_a \cdot 10^6$	ξ°	cos 2 ξ	sen 2 ξ	2cos ² 2 ξ
802	-0.0005	-19.2	4°30'	0.9877	1.5643	1.9508
804	-0.0003	-12.4	8°30'	0.9563	0.2923	1.8290
608	0.0003	11.9	18°	0.8090	0.5878	1.3089
6010	0.0008	22.5	21°	0.7431	0.6691	1.1843
2014	0.0030	101.9	38°	0.2419	0.9703	0.1170
0018	0.0046	161.7	49°20'	-0.1506	0.9885	0.0453
2022	0.0056	206.0	59°30'	-0.4848	0.8746	0.4700
8020	0.0075	233.1	108°	-0.8090	-0.5878	1.3088
8012	0.0035	92.3	138°	0.1045	-0.9945	0.8228
10010	0.0005	17.5	155°	0.6427	-0.7660	0.8262
804	-0.0006	-18.9	168°30'	0.9205	-0.3907	1.6946
		796.4		3.9613	1.800	10.677

continua +

hkl	$2\cos 2\xi$ sen 2ξ	$2a \cdot 10^6$ cos 2ξ	$2a \cdot 10^6$ sen 2ξ	$2\cos^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \%$
802	0.3089	-37.923	-6.005	0.8489	-18.6	3.3
804	0.5590	-23.716	-7.249	0.1709	-12.0	3.3
608	0.9508	19.254	13.987	0.6908	13.5	12.3
6010	0.9944	33.439	30.109	0.8953	22.7	0.9
2014	0.4682	49.299	197.747	1.8829	100.9	1.0
0018	-0.2978	-48.704	319.680	1.9543	158.8	1.8
2022	-0.8480	1199.737	360.335	1.5298	205.1	1.0
8020	0.9509	-377.155	274.032	0.6980	230.3	1.2
8012	-0.2078	19.290	183.584	1.9780	92.1	0.2
10010	-0.9847	22.494	26.810	1.1735	17.7	1.1
804	-0.7192	17.397	14.768	0.3052	-17.1	10.4
	1.1758	-560.857	438.946	11.320		+3.4 %

Para el intervalo -175° a 20° , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-425,000.10^6 + 36 A.10^{12} + 10,593 B.10^{12} + 2,194 C.10^{12} = 0$$

$$479,827.10^6 + 10,593 A.10^{12} + 13,141 B.10^{12} - 1,105 C.10^{12} = 0$$

$$-136,860.10^6 + 2,194 A.10^{12} + 1,105 B.10^{12} + 22,854 C.10^{12} = 0$$

del que se obtuvo:

$$A = 24,707.10^{-6} \text{, , } B = -48,904.10^{-6} \text{, , } C = 1,25.10^{-6}$$

$$\psi = (-) 0^\circ 44' \text{, , } \alpha_{11} = -24,2.10^{-6} \text{, , } \alpha_{33} = 73,6.10^{-6}$$

- - - - -

Para el intervalo 20° a 50° utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-1592,800.10^6 + 22 A.10^{12} + 7,922 B.10^{12} + 3,600 C.10^{12} = 0$$

$$560,857.10^6 + 7,922 A.10^{12} + 10,677 B.10^{12} + 1,175 C.10^{12} = 0$$

$$-438,946.10^6 + 3,600 A.10^{12} + 1,175 B.10^{12} + 11,320 C.10^{12} = 0$$

del que se obtuvo

$$A = 122,06.10^{-6} \text{, , } B = -144,74.10^{-6} \text{, , } C = 14,97.10^{-6}$$

$$\psi = (-) 2^\circ 57' \text{, , } \alpha_{11} = -23,5.10^{-6} \text{, , } \alpha_{33} = 267,5.10^{-6}$$

CUADRO XX

**Acido pimélico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-
vale (-175° a 20°C) según los vectores recíprocos \vec{h}_{kl}**

hkl	A_d	$\alpha_e \cdot 10^6$	θ	$2(1-\cos^2 \theta)$	$2\cos^2 \theta$	$2(1-\cos^2 \theta)^2$
000	0.0163	104.7	0°	0.0000	2.0000	0.0000
002	0.0159	102.6	5°30'	0.0184	1.9816	0.0001
003	0.0184	100.2	10°30'	0.0666	1.9333	0.0022
005	0.0174	97.4	17°	0.1710	1.8290	0.0146
007	0.0153	93.2	23°30'	0.3182	1.6817	0.0506
009	0.0137	87.4	29°30'	0.4852	1.5148	0.1177
040	0.0165	82.4	32°	0.5618	1.4382	0.1579
0313	0.0111	56.7	53°	1.2758	0.7243	0.8138
0315	0.0094	52.4	57°	1.4670	0.5330	0.9898
0216	0.0077	40.9	68°	1.7194	0.2806	1.4761
0117	0.0065	34.2	79°	1.9272	0.0728	1.6570
0016	0.0066	32.1	90°	2.0000	0.0000	2.0000
					7.4817	7.4817

continua →

hkl	$\frac{2\cos^2\theta}{(1-\cos^2\theta)}$	$7(\cos^2\theta)^2$	$\frac{2a \cdot 10^6}{(1-\cos^2\theta)}$	$\frac{2a \cdot 10^6}{\cos^2\theta}$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a}{a_t} \%$
060	0.0000	0.0000	0.0000	209.4000	103.6	1.0
062	0.0182	1.9633	1.8878	203.3121	102.9	0.3
053	0.0643	1.8697	6.6733	193.7166	101.1	0.9
055	0.1563	1.6726	16.6554	178.1446	97.3	0.1
057	0.2675	1.4139	29.6562	156.7344	92.0	1.3
059	0.3674	1.1473	42.4064	132.3935	86.0	1.6
048	0.4039	1.0342	46.2923	118.5076	83.1	0.9
0313	0.4619	0.2622	71.0620	41.0670	57.3	1.1
0315	0.4171	0.1758	73.7268	31.0732	52.6	0.4
0216	0.2412	0.0393	70.3234	11.4765	41.3	1.1
0117	0.0701	0.0026	65.9102	2.4897	33.6	1.9
0016	0.0000	0.0000	64.2000	0.0000	31.1	3.2
	<hr/> 2.4679	<hr/> 11.5799	<hr/> 488.7938	<hr/> 1278.3160		<hr/> 1.1 %

CUADRO XXI

Acido pimélico. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-

<u>Valo (20° a 35°C) según los vectores recíprocos \vec{s}_{hkl}.</u>						
hkl	Δt	$\alpha_a \cdot 10^6$	θ	$2(1-\cos^2 \theta)$	$2\cos^2 \theta$	$2(1-\cos^2 \theta)^2$
060	0.0030	245.6	0°	0.0000	2.0000	0.0000
053	0.0034	236.0	16°30'	0.0666	1.9333	0.0022
055	0.0033	235.8	17°	0.1710	1.8290	0.0146
057	0.0030	233.5	23°30'	0.3182	1.6817	0.0506
059	0.0028	228.3	29°30'	0.4852	1.5148	0.1177
048	0.0034	217.2	32°	0.5618	1.4382	0.1578
0313	0.0030	197.2	53°	1.2758	0.7243	0.8138
0315	0.0026	186.4	57°	1.4070	0.5930	0.9898
0216	0.0025	171.1	68°	1.7194	0.2803	1.4781
0117	0.0025	170.1	79°	1.9272	0.0728	1.8570
0018	0.0023	162.4	90°	2.0000	0.0000	2.0000
						7.4816

continua →

hkl	$2\cos^2\theta$ ($1-\cos^2\theta$)	$2(\cos^2\theta)^2$	$2a \cdot 10^6$ ($1-\cos^2\theta$)	$2a \cdot 10^6$ $\cos^2\theta$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_{t_0}}{a_t}$
060	0.0000	2.0000	0.0000	491.2000	243.6	0.8
053	0.0643	1.8687	15.7176	456.2588	238.8	1.1
055	0.1563	1.6726	40.3218	431.2782	236.7	0.4
037	0.2675	1.4139	74.2997	392.6769	230.9	1.1
059	0.3674	1.1473	110.7711	345.8288	224.3	1.7
048	0.4039	1.0342	122.0229	312.3770	221.2	1.8
0313	0.4619	0.2622	251.5877	142.8319	192.9	2.2
0315	0.4171	0.1758	262.2648	110.5352	187.7	0.7
0216	0.2412	0.0393	294.1893	48.0106	175.2	2.3
0117	0.0701	0.0026	323.8167	12.3832	167.0	2.0
0018	0.0000	0.0000	324.8000	0.0000	164.2	1.1
	<u>2.4497</u>	<u>9.6166</u>	<u>1823.7916</u>	<u>2743.3806</u>		<u>+1.3</u> %

Para el intervalo -175° a 20° , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-488,7938 + 7,4817 a_{ca} + 2,4679 a_{ba} = 0$$

$$-1279,3160 + 2,4679 a_{ca} + 11,5799 a_{ba} = 0$$

del que se obtuvo:

$$a_{ba} = 103,7 \cdot 10^{-6} \text{,,} \quad a_{ca} = 31,1 \cdot 10^{-6}$$

- - - - -

Para el intervalo 20° a 35° , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-1823,791 + 7,4818 a_{ca} + 2,4497 a_{ba} = 0$$

$$-2743,380 + 2,4497 a_{ca} + 9,6166 a_{ba} = 0$$

del que se obtuvo:

$$a_{ba} = 243,6 \cdot 10^{-6} \text{,,} \quad a_{ca} = 154,2 \cdot 10^{-6}$$

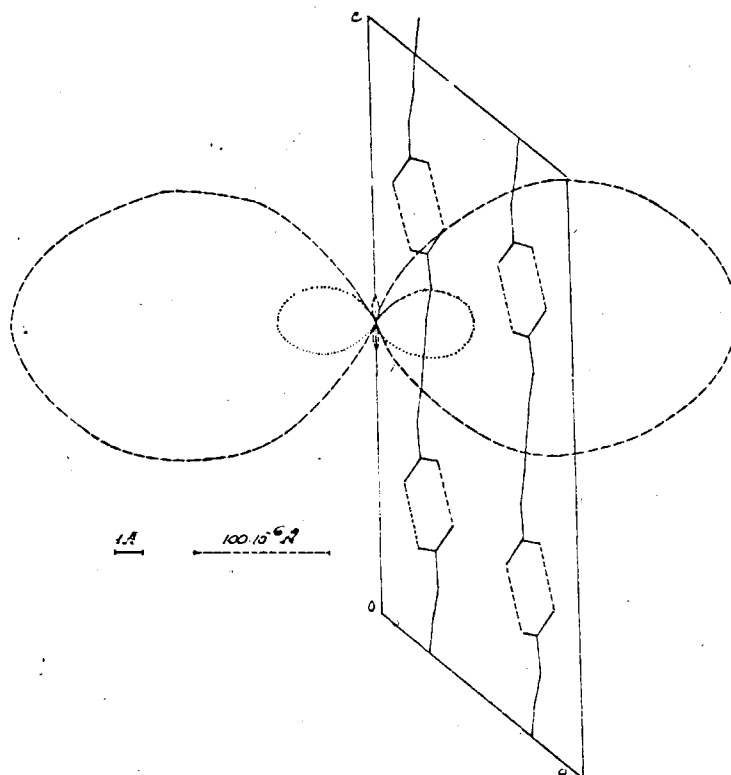


Fig. 24

Acido pimélico. Sección principal del elipsoide que contiene las direcciones principales, máxima y mínima, y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo de 20° a 50°C y la de puntos al intervalo -175° a 20°C .



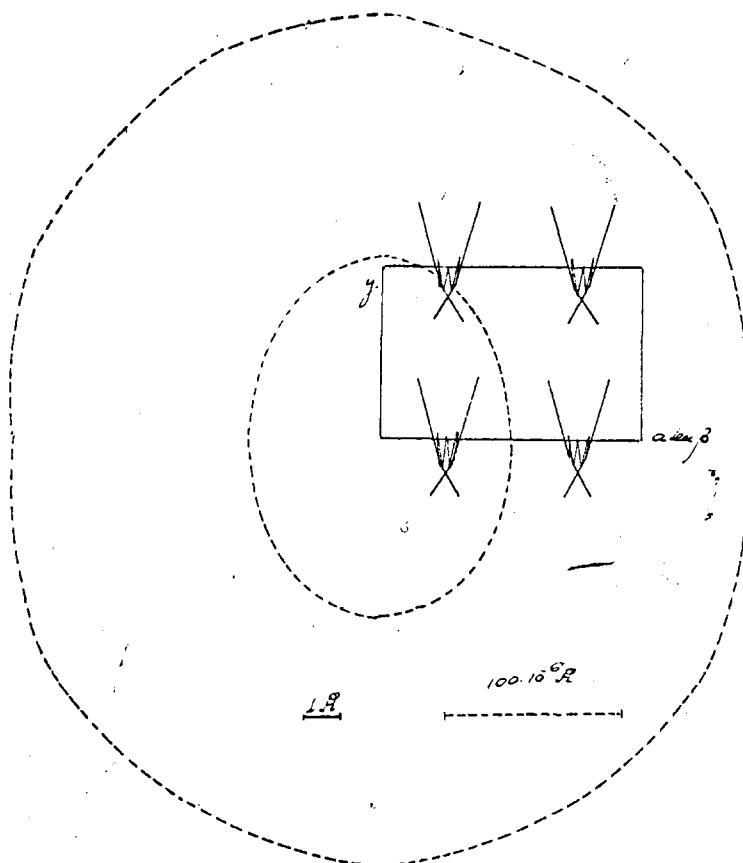


Fig. 25

Acido pimélico. Sección principal del elipsoide que contiene las direcciones principales α_{33} y α_{22} y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo de 20° a 50°C y la de puntos al intervalo -175° a 20°C.

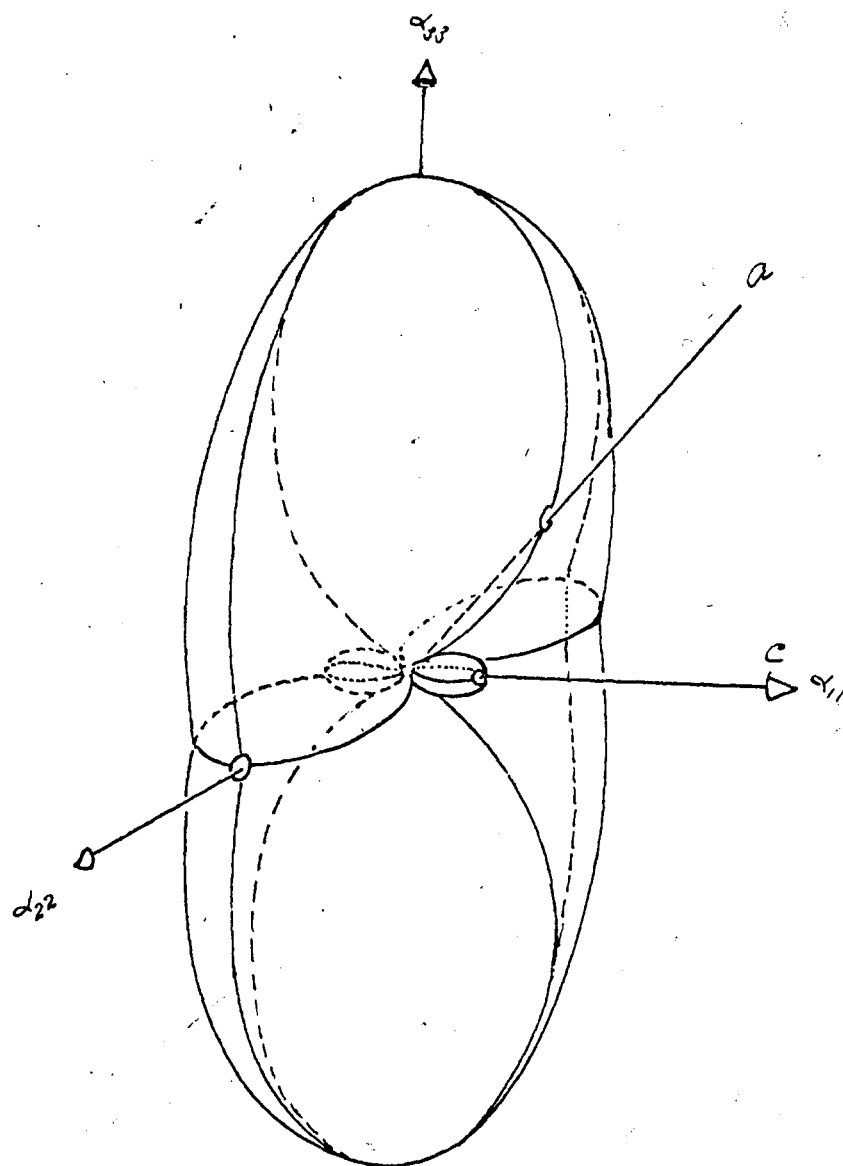


Fig. 26

Acido pimélico. Superficie de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos, ($\alpha_{22} = b$).

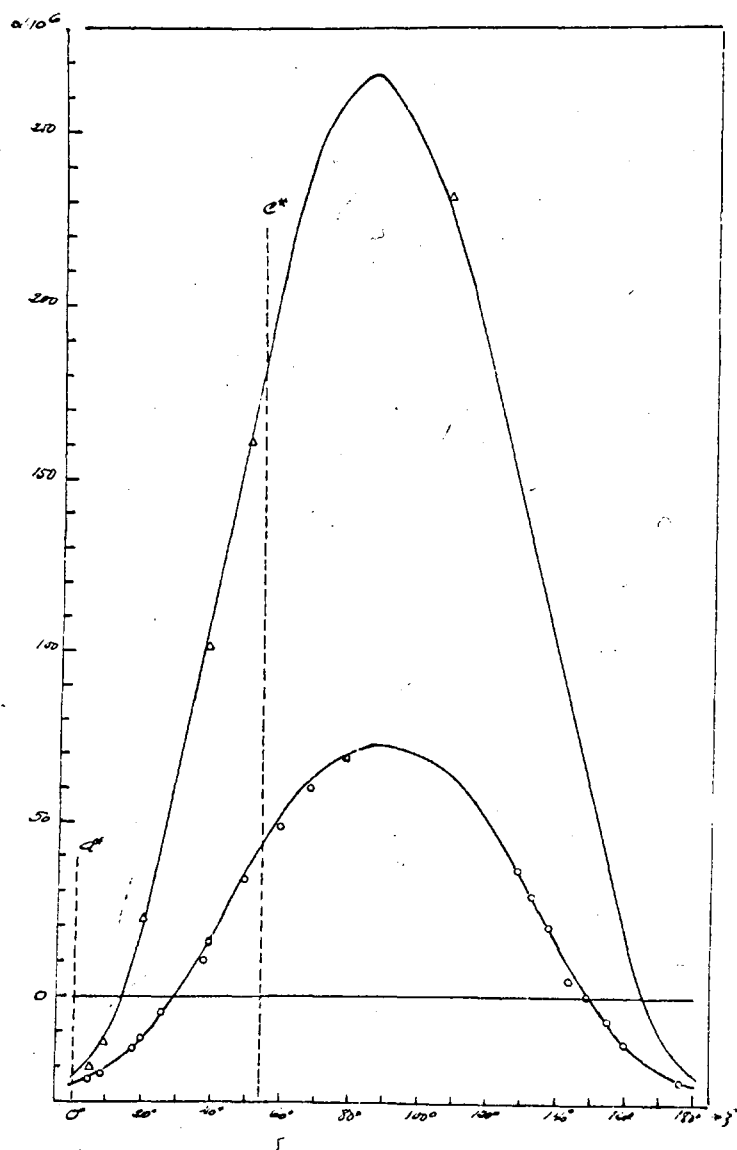


Fig. 27

Acido pimélico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (010): (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50°C y los círculos al intervalo -175° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

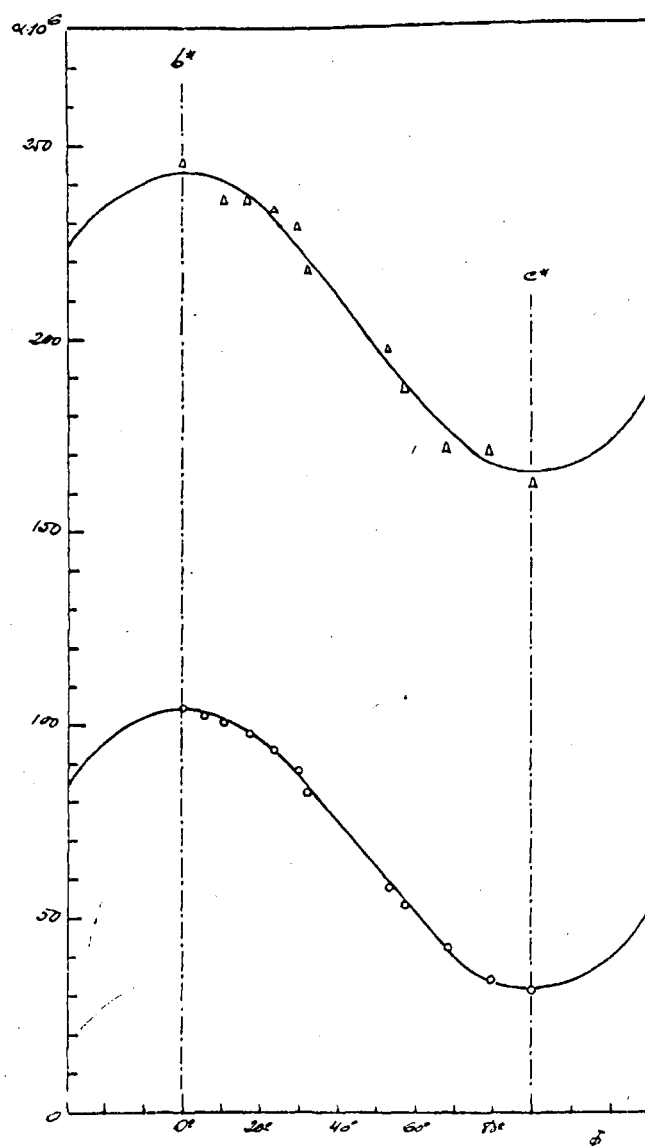


Fig. 28

Acido pimélico. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (100); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50°C y los círculos al intervalo -175° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

Determinación de los coeficientes necesarios para la obtención
de las traslaciones a y b por mínimos cuadrados.

Ok1	k^4	l^4	$k^2 l^2$	$k^2 \text{sen}^2 \theta$	$l^2 \text{sen}^2 \theta$
060	1296	0	0	32.2704	0.0000
062	1296	16	144	32.6952	3.6328
053	625	81	225	16.1200	5.8032
055	625	625	625	17.0650	17.0650
057	625	2401	1225	20.2525	39.6949
059	625	6561	2025	22.2375	72.0495
048	256	4096	1024	8.7424	34.9696
0313	81	28561	1521	5.2074	97.7834
0315	81	50625	2025	6.1938	154.8450
0216	16	65536	1024	2.5112	160.7168
0117	1	83521	289	0.6187	178.8043
0016	0	65536	0	0.0000	133.8368
	5527	307559	10127	163.9141	699.2013

Con los valores del Cuadro escribimos el siguiente sistema:

$$5527 A + 101257 B = 163,9141$$

$$10127 A + 307559 B = 899,2013$$

sistema que resuelto nos dió los siguientes valores:

$$A = 0,0259 \text{ y } B = 0,00205$$

que sustituidos en () nos dieron los siguientes valores para las traslaciones a y b

$$a = 9,90 \text{ y } b = 4,92$$



VARIACION DE PARAMETROS

Para su deducción partimos de los valores existentes de la celda fundamental (ver ()). Son los siguientes:

$$a=9,84 \text{ Å}, \quad b=4,89 \text{ Å}, \quad c = 22,43 \text{ Å}, \quad \alpha=130^{\circ}40'$$

Sabemos que \underline{a} , \underline{c} , $\underline{a^*}$ y $\underline{c^*}$ son coplanarios y que

$$aa^* = 139^{\circ}20' = \angle_a \quad \text{y} \quad a^*c = 90^{\circ} = \angle_c$$

operando de modo análogo a las sustancias estudiadas con anterioridad, obtuvimos resolviendo ()

$$a_{50^{\circ}} = 85,5 \cdot 10^{-6} \text{ Å}, \quad a_{-175^{\circ}\text{C}} = 16,1 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

$$c_{50^{\circ}} = 266,7 \cdot 10^{-6} \text{ Å}, \quad c_{-175^{\circ}\text{C}} = 73,6 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

Los valores de $a_{35^{\circ}\text{C}}$ y $a_{-175^{\circ}\text{C}}$ se obtuvieron directamente al resolver la ecuación () ; tales valores son:

$$a_{35^{\circ}\text{C}} = 203,6 \cdot 10^{-6} \text{ Å} \quad \text{y} \quad a_{-175^{\circ}\text{C}} = 103,7 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$

Aplicando a su vez la expresión

$$n = n_0(1 + \alpha \Delta t)$$

donde n_0 representa las traslaciones a la temperatura ambiente, obtuvimos para los parámetros los valores siguientes:

$$a_{30^{\circ}\text{C}} = 9,865 \text{ Å}$$

$$a_{-175^{\circ}\text{C}} = 9,809 \text{ Å}$$

$$b_{35^{\circ}\text{C}} = 4,907 \text{ Å}$$

$$b_{-175^{\circ}\text{C}} = 4,791 \text{ Å}$$

$$c_{50^{\circ}\text{C}} = 22,608 \text{ Å}$$

$$c_{-175^{\circ}\text{C}} = 22,110 \text{ Å}$$

Con estos valores y de modo análogo a las sustancias anteriormente estudiadas pasamos a calcular la variación paramétrica estableciendo los sistemas adecuados. Empezando por la traslación a tenemos:

$$9,865 = A + 323 B + 104329 C$$

$$9,840 = A + 293 B + 85849 C$$

$$9,809 = A + 98 B + 9604 C$$

donde despreciamos los términos de grado superior a 2 en $T^{\circ}(K)$.

Sistema que una vez resuelto nos dió:

$$A = 9,870,, \quad B = -9,2 \cdot 10^{-4},, \quad C = 2,8 \cdot 10^{-6}$$

valores que expresados en función de t° centígrada nos permitió escribir:

$$a = 9,827 (1 + 8,1 \cdot 10^{-5} t + 2,8 \cdot 10^{-7} t^2)$$

Plantearíamos de modo semejante, para calcular b y c los sistemas siguientes:

Para el cálculo de la variación de b

$$4,907 = A + 308 B + 94864 C$$

$$4,890 = A + 293 B + 85849 C$$

$$4,791 = A + 98 B + 9604 C$$

cuya solución es:

$$A = 4,825,, \quad B = -6,4 \cdot 10^{-4},, \quad C = 2,9 \cdot 10^{-6}$$

Para el cálculo de la variación de c

$$22,608 = A + 323 B + 104329 C$$

$$22,430 = A + 293 B + 85849 C$$

$$22,110 = A + 98 B + 960 C$$

cuya solución es:

$$A = 22,467,, \quad B = -5,7 \cdot 10^{-3},, \quad C = 1,9 \cdot 10^{-5}$$

valores que permiten expresar la variación paramétrica en función de t centígradas del modo siguiente:

$$b = 4,870 (1 + 1,99 \cdot 10^{-4} t + 6,05 \cdot 10^{-7} t^2)$$

$$c = 22,327(1 + 2,06 \cdot 10^{-4} t + 8,5 \cdot 10^{-7} t^2)$$

En estas tres ecuaciones que expresan analíticamente la variación de los parámetros podemos al dar valores a t , representar gráficamente las variaciones experimentadas (Fig.).

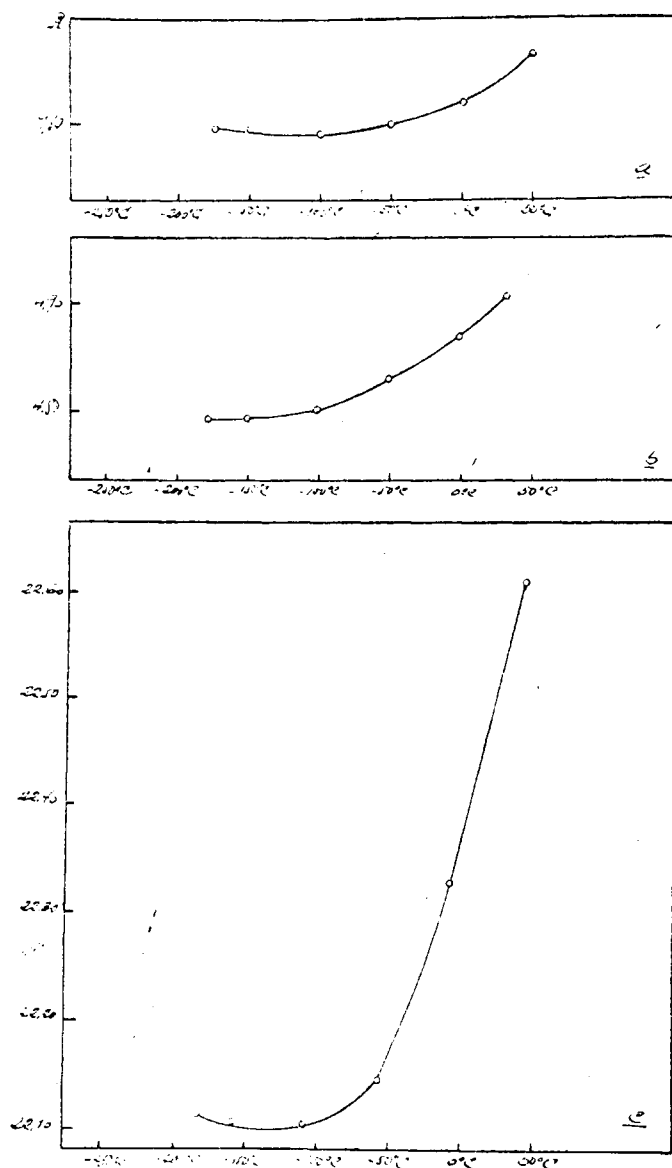


Fig. 29

Acido pimélico. Variación de los parámetros \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} a las distintas temperaturas, deducida a partir de nuestros datos experimentales.

ACIDO MALONICO

Acido malónico

Se realizaron Weissenberg según 100 , 010 y 001 .

Las Figs. 40, 41 y 42 dan la proyección de la estructura sobre los planos principales y las secciones correspondientes del elipsoide sobre dichos ejes.

La Fig. 43 da el elipsoide completo de la dilatación.

A partir de los datos obtenidos por Costacker Möller y Reis (), que escribimos a continuación:

$$a = 8,36 \text{ \AA}, \quad b = 5,33 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad c = 5,14 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 94^{\circ}56', \quad \beta = 103^{\circ}56' \quad \text{y} \quad \gamma = 71^{\circ}30'$$

hemos obtenido, aplicando convenientemente las siguientes expresiones: (International Tables for X-Ray Crystallography)

$$a^2 = \frac{b^2 \operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{sen} \gamma} \quad \text{..} \quad b^2 = \frac{c^2 \operatorname{sen} \beta}{\operatorname{sen} \gamma} \quad \text{..} \quad c^2 = \frac{ab \operatorname{sen} \gamma}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} \quad \text{..} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \alpha}$$

$$\text{y} \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta}$$

y

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

obtuvimos que:

$$a^* = 20, \quad b^* = 30 \quad \text{y} \quad c^* = 30$$

$$\alpha^* = 89^{\circ}23', \quad \beta^* = 76^{\circ}44' \quad \text{y} \quad \gamma^* = 107^{\circ}58'$$

Con estos datos se pudo construir la red recíproca del cristal.

Se realizaron tres experiencias con cristales montados respectivamente según a, b y c, con superposición de reflejos correspondientes a la temperatura ambiente (20°C) y a 64°C; 50°C y 70°C, respectivamente.

Con los resultados obtenidos pudimos elaborar los siguientes cuadros:

0kl	Δd	$d_{1,44}$	α_{θ}
050	0,0022	44,792	49,1
055	0,0023	31,240	73,6
005	0,0037	43,912	84,2

h0l	Δd	$d_{1,30}$	α_{θ}
800	0,0018	29,040	61,9
600	0,0025	22,920	82,0
005	0,0028	29,940	93,5

hk0	Δd	$d_{1,50}$	α_{θ}
800	0,0028	48,400	57,6
660	0,0007	31,305	22,2
050	0,0027	50,850	53,0

Pasamos a calcular los restantes coeficientes de los elementos constituyentes del tensor.

Considerando el sistema ortogonal XYZ, tal que $X = a^*$, Y pertenece al plano a^*b^* y $Z = c$ (ver ()) (Fig.) obtuvimos inmediatamente:

$$a^*H_{110} = 69^{\circ}22'$$

Resolviendo los triángulos esféricos siguientes:

$$\begin{array}{rcl} 1^{\circ}) & D & I \\ & \hline & a^*a & A \\ & & b^*b & B \\ & & c^*c & C \end{array}$$

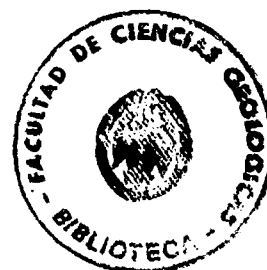
$$\begin{array}{rcl} 2^{\circ}) & D & I \\ & \hline & 90^{\circ}-\gamma^* & c^*Y \\ & & a^* & \\ & & 180^{\circ}-B & \end{array}$$

nos permitió calcular c^*Y

$$c^*Y = 85^{\circ}6'$$

Resolviendo el triángulo esférico

$$\begin{array}{rcl} & D & I \\ & \hline & 90^{\circ} & \\ & * & Kc^* \\ & 90-A & \end{array}$$



nos permitió conocer que

$$\Sigma \alpha = 14^{\circ} 6'$$

De modo inmediato se calculó b^*Y y $\alpha^*H_{(101)}$ dando los siguientes valores

$$b^*Y = 17^{\circ} 52' \text{ y } \alpha^*H_{(101)} = 65^{\circ} 49'$$

Resolviendo el siguiente triángulo esférico

D	I

90°	
$\alpha^*H_{(101)}$	$H_{(101)}Y$
A	

que resultó

$$H_{(101)}Y = 83^{\circ} 27'$$

Mediante la resolución del siguiente triángulo esférico

D	I

$90^{\circ} - A$	
90°	$H_{(101)}^c$
$\alpha^*H_{(101)}$	

que nos permitió conocer que $H_{(101)}^c = 24^{\circ} 38'$

Resolviendo el triángulo esférico

$$\begin{array}{ccc}
 & D & I \\
 \hline
 & & \\
 & B & H_{(011)}^{a^2} \\
 & c=44^{\circ}41' &
 \end{array}$$

nos permitió conocer que $H_{(011)}^{a^2} = 93^{\circ}10'$.

Mediante el triángulo esférico

$$\begin{array}{ccc}
 & D & I \\
 \hline
 & & \\
 & B & \\
 & b^2Y & H_{(011)}^Y \\
 & c=44^{\circ}41' &
 \end{array}$$

nos permitió conocer que

$$H_{(011)}^Y = 43^{\circ}10'$$

Por último resolviendo el triángulo esférico

co

$$\begin{array}{ccc}
 & D & I \\
 \hline
 & & \\
 & 90^{\circ}-48^{\circ}16' & \\
 & H_{011}^{a^2} & H_{(011)}^c \\
 & 90^{\circ} &
 \end{array}$$

nos permitió conocer que

$$H_{(011)}^c = 55^{\circ}40'$$

Comediando los valores obtenidos experimentalmente escribimos los siguientes valores de la dilatación según las direcciones que se indican, del modo siguiente:

$$\begin{array}{ll}
 a_{(010)} = 51,0 & a_{(011)} = 73,6 \\
 a_{(001)} = 88,8 & a_{(110)} = 22,2 \\
 a_{(100)} = 59,8 & a_{(101)} = 61,0
 \end{array}$$

Planteadas las dos series de ecuaciones, tal como se indica en () obtuvimos que los elementos del tensor formaban los siguientes valores:

$$\begin{array}{ll}
 a_{11} = 59,8 & a_{13} = -84,2 \\
 a_{12} = -24,8 & a_{23} = 45,3 \\
 a_{22} = 35,2 & a_{33} = 138,2
 \end{array}$$

aplicando las fórmulas () , () y () obtuvimos

$$\begin{array}{l}
 S_1 = 234,7 \\
 S_2 = 5720,3 \\
 S_3 = 26489,0
 \end{array}$$

con cuyos valores construimos el tensor de la dilatación térmica que está expresado del modo siguiente:

$$x^3 - 234,7 x^2 + 5720,3 x - 26489 = 0$$

cuyas raíces son las tres direcciones principales del tensor a_{11} , a_{22} y a_{33} . Estas raíces son:

$$a_{11} = 0,1 \cdot 10^{-6} A., \quad a_{22} = 20,9 \cdot 10^{-6} A$$

$$a_{33} = 106,9 \cdot 10^{-6} A$$

Llamando $X'Y'Z'$ a las direcciones que determinan a_{11} , a_{22} y a_{33} calcularemos los cosenos directores de $X'Y'Z'$ con respecto a los antiguos ejes XYZ, aplicando la expresión (). Estos cosenos directores nos permiten conocer la orientación del tensor con relación al sistema XYZ.

$$\begin{aligned} a_{11}X &= 82^{\circ}35' & a_{22}X &= 48^{\circ}01' & a_{33}X &= 42^{\circ}58' \\ a_{11}Y &= 83^{\circ}20' & a_{22}Y &= 44^{\circ}17' & a_{33}Y &= 48^{\circ}47' \\ a_{11}Z &= 10^{\circ}01' & a_{22}Z &= 90^{\circ}01' & a_{33}Z &= 100^{\circ}01' \end{aligned}$$

Conocida la orientación del elipsoide con relación a los ejes del cristal, la intersección del tensor de la dilatación con las caras del cristal (100), (010) y (001) nos permitió conocer los valores de la dilatación térmica según la dirección de las proyecciones de a_{11} , a_{22} y a_{33} sobre los citados planes.

Estos valores fueron:

$$\begin{aligned} \alpha'_{11} &= 19,8 \cdot 10^{-6} \text{ A} \\ \alpha'_{22} &= 59,8 \cdot 10^{-6} \text{ A} \\ \alpha'_{33} &= 91,3 \cdot 10^{-6} \text{ A} \end{aligned}$$

Resultados que concuerdan con los obtenidos para las sustancias estudiadas en la presente Memoria

Doctoral, e.e.: Los valores máximo y mediano de la dilatación térmica se encuentran precisamente en la dirección aproximadamente perpendicular a las cadenas estructurales y el mínimo, por consiguiente coincidiendo con la dirección de la cadena.

Las Figs. (), () y () nos sirven para expresar gráficamente lo anterior.

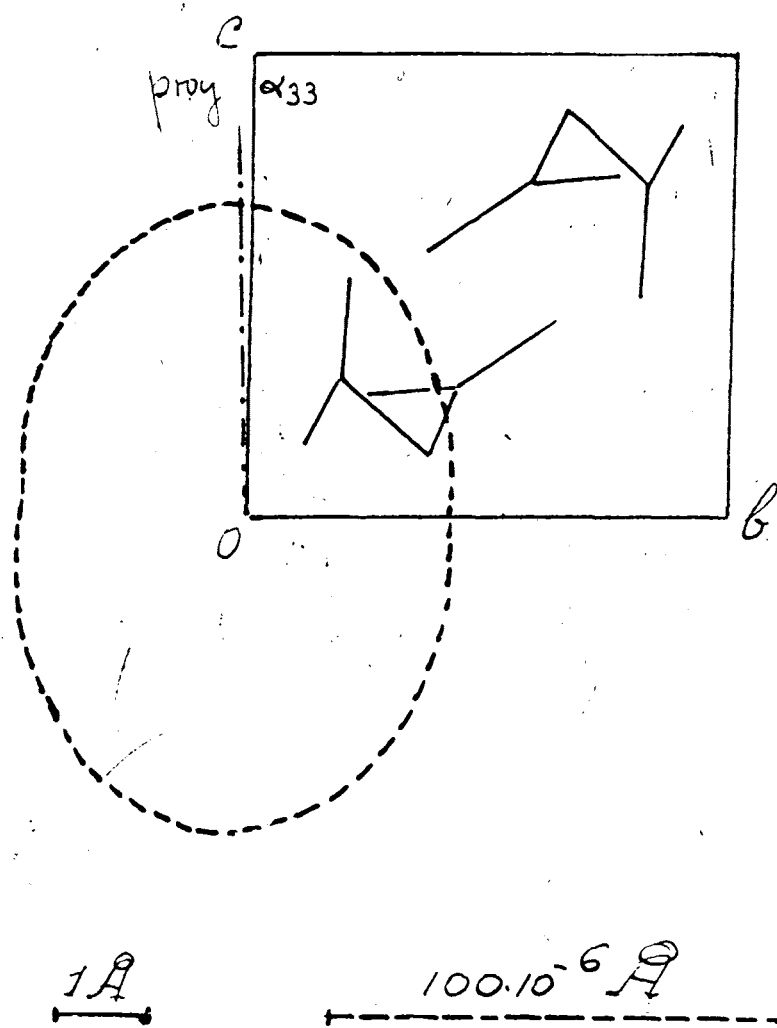


Fig. 40

Acido malónico. Proyección de la estructura sobre $[100]$ y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica.

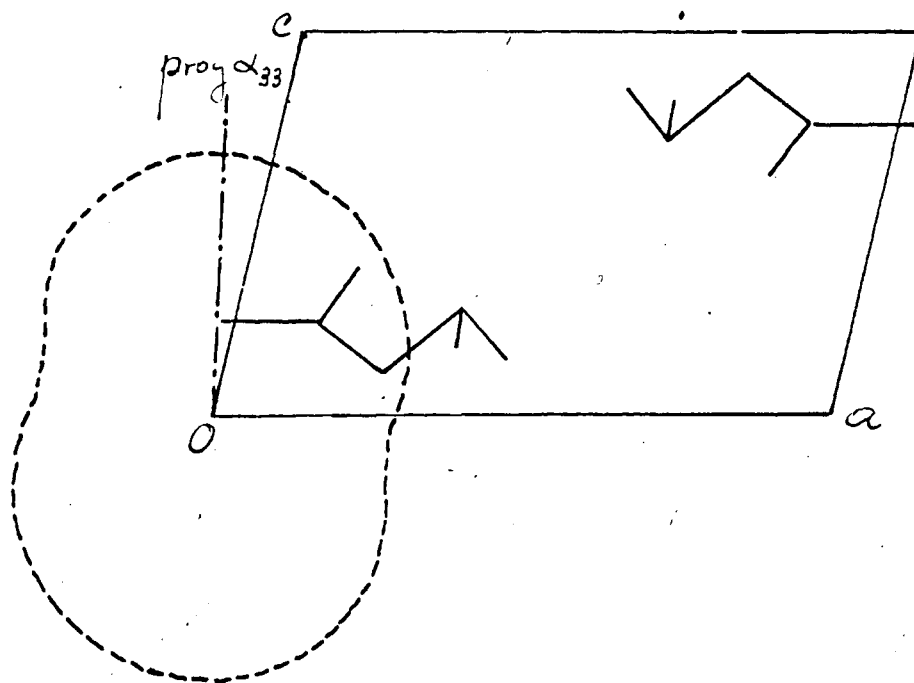


Fig. 41

Acido malónico. Proyección de la estructura sobre $[010]$ y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica.

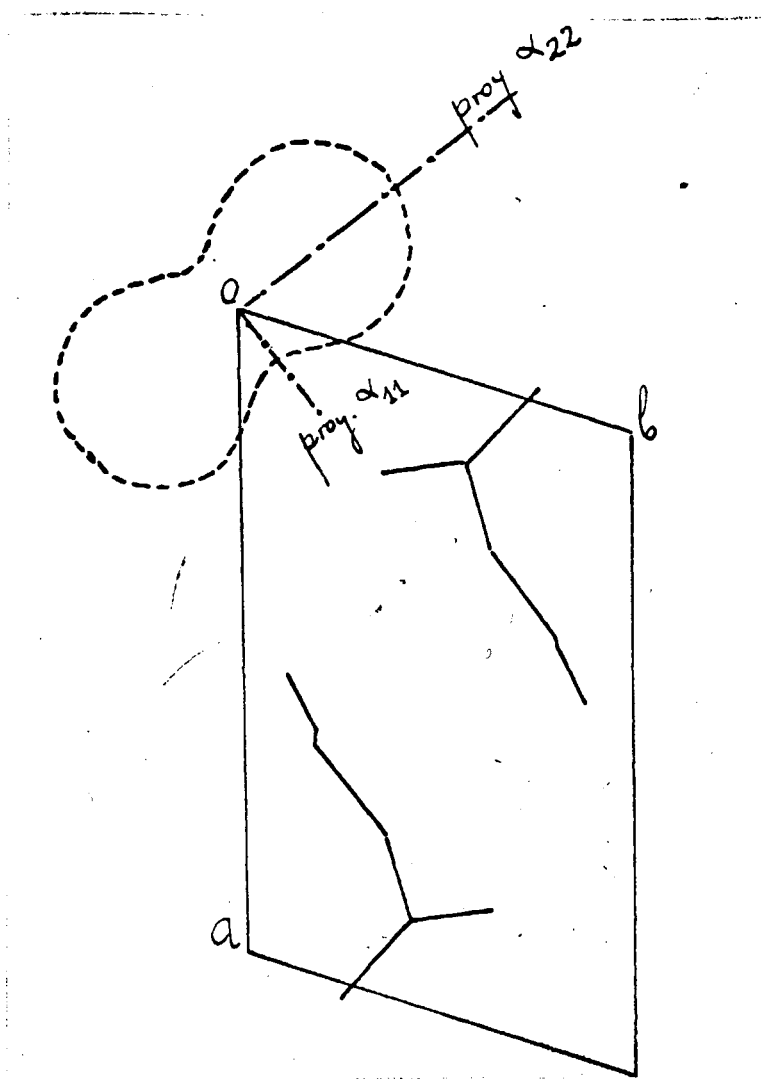


Fig. 42

Acido malónico. Proyección de la estructura sobre $[001]$ y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica.

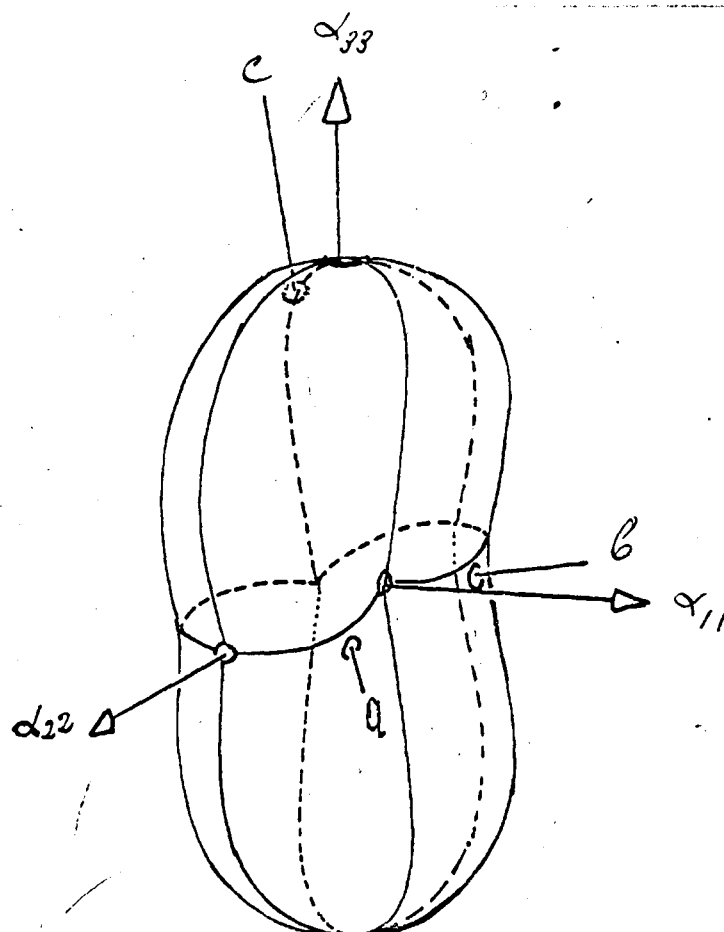


Fig. 43

Acido malónico. Elipsoide de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos.



FENANTRENO

Fenantreno

Se obtuvieron como en las sustancias anteriores Weissenberg 010 y 100 a las temperaturas 20°C y -173°C y 20°C y 50°C.

Los Cuadros XXIII-XXV reúnen los valores experimentales obtenidos de los coeficientes de la dilatación térmica así como los teóricos obtenidos por mínimos cuadrados, aplicando nuestros datos, y el error relativo de los mismos.

El Cuadro XXVI da los elementos necesarios para calcular las traslaciones a y b por mínimos cuadrados.

Las Figs. 30 y 31 dan las proyecciones de la estructura sobre planos principales y las secciones principales del elipsoide de la dilatación.

La Fig. 32 da la superficie de la dilatación térmica y su relación con los ejes cristalográficos.

Las Figs. 33 y 34 dan los valores de α experimentales (representadas por A y O los de alta y baja temperatura, respectivamente). Las curvas se han

calculado por mínimos cuadrados.

La Fig. 33 da la variación de los parámetros fundamentales calculada por mínimos cuadrados.

Penatreno. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo

(-175° a 20°C) según los vectores recíprocos \vec{s}_{hkl} .

hkl	A_d	$a \cdot 10^6$	ξ	$\cos 2\xi$	$\sin 2\xi$	$2\cos^2 2\xi$
700	0.0119	51.9	0°	1.0000	0.0000	2.0000
701	0.0136	58.2	7°30'	0.9659	0.2588	1.8659
705	0.0165	79.4	45°	0.0000	1.0000	0.0000
709	0.0126	77.3	54°	-0.3090	0.9510	0.1909
7010	0.0109	71.2	67°	-0.6946	0.7193	0.9649
309	0.0121	64.1	76°30'	-0.8910	0.4539	1.5877
209	0.0056	31.0	110°30'	-0.7547	-0.6560	1.1391
408	0.0039	22.1	124°30'	-0.3583	-0.9335	0.2566
407	0.0044	21.3	127°30'	-0.2588	-0.9659	0.1339
704	0.0053	26.9	154°	0.6156	-0.7860	0.7579
703	0.0065	31.2	160°	0.7660	-0.6427	1.1735
803	0.0060	32.4	162°	0.8090	-0.5877	1.3089
903	0.0057	34.0	164°	0.8480	-0.5299	1.4382
902	0.0068	39.3	169°	0.9271	-0.3746	1.7190
		639.7		2.6652	-2.0953	14.5365

continua +

hkl	$2\cos 2\xi$ $\sin 2\xi$	$2a \cdot 10^6$ $\cos 2\xi$	$2a \cdot 10^6$ $\sin 2\xi$	$2\sin^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_s}{a_t}$
700	0.0000	102.6000	0.0000	0.0000	50.4	1.8
701	0.4999	112.4307	30.0000	0.1339	58.3	0.2
705	0.0000	0.0000	158.0000	2.0000	80.4	1.3
709	-0.5871	-47.7784	147.0246	1.8088	78.8	1.4
7010	-0.9992	-98.9110	102.4283	1.0347	71.6	0.6
309	-0.8088	-114.2262	58.1899	0.4120	63.5	0.9
209	0.9901	-46.7914	-40.6720	0.8606	30.1	3.0
408	0.6689	-15.8368	-41.2607	1.7428	21.8	1.5
407	0.4999	-11.0248	-41.1473	1.8658	20.8	2.5
704	-0.9701	33.1192	-42.3944	1.2418	26.5	1.6
703	-0.9847	-48.7984	-40.1044	0.8260	30.5	2.3
303	-0.9508	52.4232	-38.0829	0.6906	32.6	0.7
303	-0.8987	57.6640	-36.0332	0.5615	34.4	1.2
302	-0.6945	72.8700	-29.4435	0.2806	39.0	0.9
	-4.2351	144.3439	196.6267	13.4591		+1.4

CUADRO XXIV

Benatreño. Coeficientes de dilatación térmica en el inter-
vale (20° a 50°C) según los vectores recíprocos \vec{S}_{h01}

hkl	Ad	$\alpha_g \cdot 10^6$	ξ	cos 2 ξ	sen 2 ξ	$2\cos^2 2\xi$
705	0.0058	178.6	45°	0.00000	1.0000	0.0000
508	0.0052	167.6	60°30'	-0.5150	0.8571	0.5304
509	0.0046	161.6	64°	-0.6156	0.7880	0.7579
308	0.0048	140.2	74°	-0.8480	0.5299	1.4382
208	0.0015	45.6	112°	-0.7193	-0.6946	1.0346
407	0.0012	25.0	127°30'	-0.2588	-0.9639	0.1339
704	0.0008	39.4	154°	0.6156	-0.7880	0.7579
903	0.0015	57.9	164°	0.8480	-0.5299	1.4382
		315.9		-1.4931	0.1966	6.0911

continúa +

hkl	$2\cos^2 2\xi$ $\sin 2\xi$	$2a \cdot 10^6$ $\cos 2\xi$	$2a \cdot 10^6$ $\sin 2\xi$	$2\sin^2 2\xi$	$a_t \cdot 10^6$	$\frac{a_t - a_e}{a_e} \%$
705	0.0000	0.000	357.200	2.0000	179.2	9.3
508	-0.8828	-172.628	287.299	1.4692	167.5	---
509	-0.9700	-198.961	254.681	1.2418	162.0	9.3
308	-0.8986	-237.779	148.583	0.4615	141.4	0.8
208	0.9992	-65.600	-63.347	0.9649	44.8	1.7
407	0.4999	-12.940	-48.295	1.8658	29.7	5.2
704	-0.9701	48.509	-62.094	1.2418	39.4	2.9
903	-0.8987	98.198	-61.362	0.5615	59.0	1.9
	-3.1211	-541.201	812.665	9.8065		+1.6

Para el intervalo -175° a 20°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -1279,4 \cdot 10^6 + 28 A \cdot 10^{12} + 5,330 B \cdot 10^{12} - 4,190 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -144,343 \cdot 10^6 + 5,330 A \cdot 10^{12} + 14,536 B \cdot 10^{12} - 4,235 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -196,628 \cdot 10^6 - 4,190 A \cdot 10^{12} - 4,235 B \cdot 10^{12} + 13,459 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$\begin{aligned} A &= 50,1 \cdot 10^{-6} & B &= 0,39 \cdot 10^{-6} & C &= 30,3 \cdot 10^{-6} \\ \psi &= 44^{\circ}37' & q_{11} &= 19,9 \cdot 10^{-6} & q_{33} &= 80,3 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

- - - - -

Para el intervalo 20° y 50°C , utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} -1631,8 \cdot 10^6 + 16 A \cdot 10^{12} - 2,986 B \cdot 10^{12} + 0,393 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ 541,201 \cdot 10^6 - 2,986 A \cdot 10^{12} + 6,091 B \cdot 10^{12} - 3,121 C \cdot 10^{12} &= 0 \\ -812,665 \cdot 10^6 + 0,393 A \cdot 10^{12} - 3,121 B \cdot 10^{12} + 9,806 C \cdot 10^{12} &= 0 \end{aligned}$$

del que se obtuvo

$$\begin{aligned} A &= 100,24 \cdot 10^{-6} & B &= 0,826 \cdot 10^{-6} & C &= 79,09 \cdot 10^{-6} \\ \psi &= 44^{\circ}42' & q_{11} &= 20,08 \cdot 10^{-6} & q_{33} &= 179,66 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

CUADRO XVI

Perantreno. Coeficientes de dilatación térmica en el intervalo (20° a 50°C) según los valores recíprocos $\frac{1}{\alpha_{\theta}}$.

hkl	Ad	$\alpha_{\theta} \cdot 10^6$	θ	$2(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$	$2(1-\cos^2\theta)^2$
000	0.0067	217.0	0°	0.0000	2.0000	0.0000
001	0.0067	218.3	6°	0.0270	1.9730	0.0062
046	0.0050	151.6	40°	0.9634	1.0366	0.4059
017	0.0034	85.4	77°30'	1.9064	0.0936	1.8171
019	0.0025	81.0	80°36'	1.9436	0.0564	1.8926
						0.1750

continúa *

b11	$2\cos^2\theta$		$2\sin^2\theta$		$2\cos^2\theta$		$2\sin^2\theta$		$2\cos^2\theta$		$2\sin^2\theta$	
	$(1-\cos^2\theta)$	$2(\cos^2\theta)^2$	$(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$	$(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$	$(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$	$(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$	$(1-\cos^2\theta)$	$2\cos^2\theta$
060	0.0000	2.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
061	0.0217	1.9562	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217	0.0217
066	0.0954	0.9331	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954	0.0954
017	0.0892	0.0003	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892	0.0892
019	0.0579	0.0010	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579	0.0579
	0.6632	0.0070	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632	0.6632

Para el intervalo 20° y 30°C, utilizando los datos del Cuadro se estableció el siguiente sistema:

$$-471,557 + 4,1758 e_{ca} + 0,663 e_{ba} = 0$$

$$-1051,415 + 0,663 e_{ca} + 4,497 e_{ba} = 0$$

del que se obtuvo

$$e_{ba} = 222,39 \cdot 10^{-6} \dots \quad e_{ca} = 77,72 \cdot 10^{-6}$$

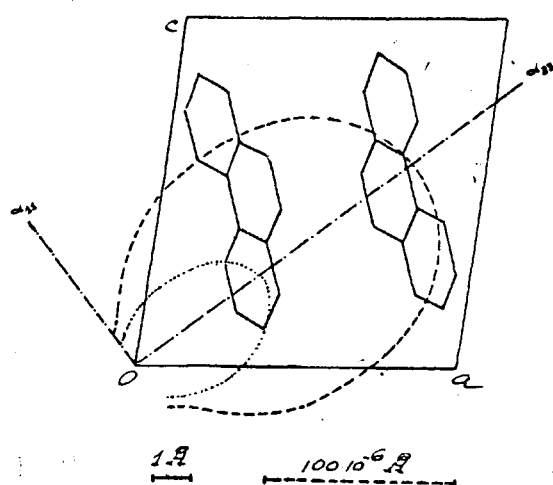


Fig. 30

Fenantreno. Sección principal del elipsoide, que contiene las direcciones principales, máxima y mínima, y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo $\approx 175^\circ$ a 20°C y la de puntos al intervalo 20° a 50°C .

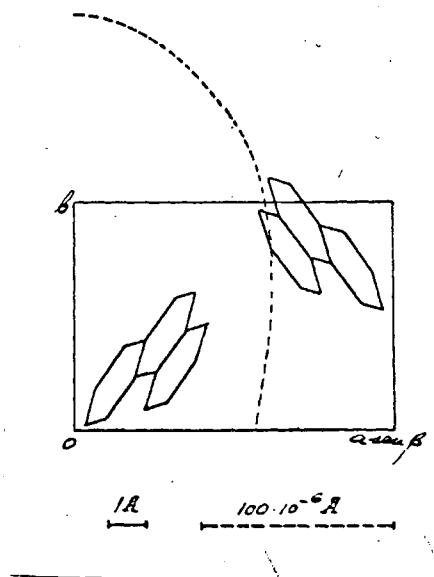


Fig. 31

Fenantreno. Sección principal del elipsoide que contiene las dos direcciones principales α_{22} y α_{33} , y proyección sobre este plano de la estructura. La curva a trazos corresponde a la dilatación térmica en el intervalo 20° a 50° .

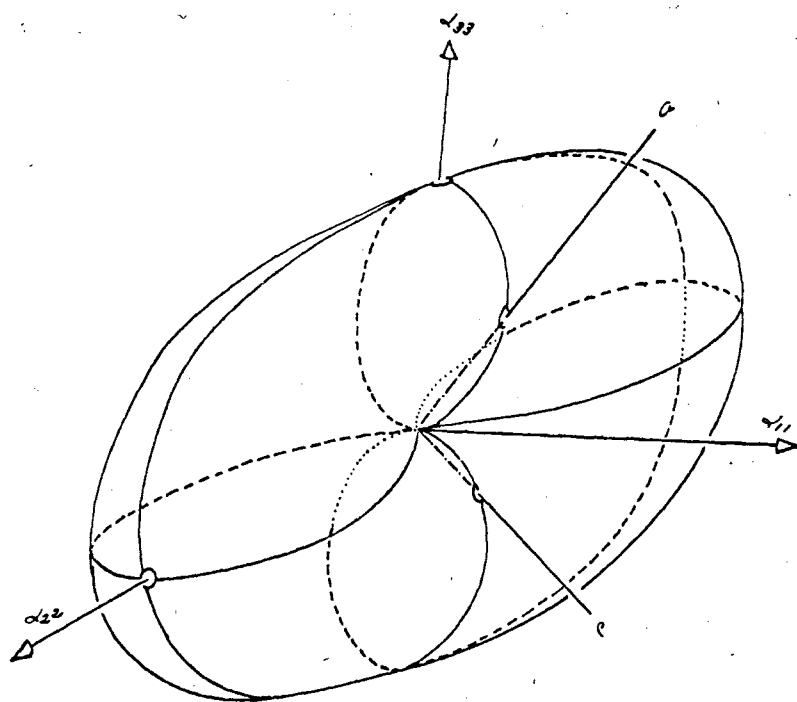


Fig. 32

Fenantreno. Superfocoe de la dilatación
térmica y su relación con los ejes
cristalográficos ($\alpha_{22} = b$).

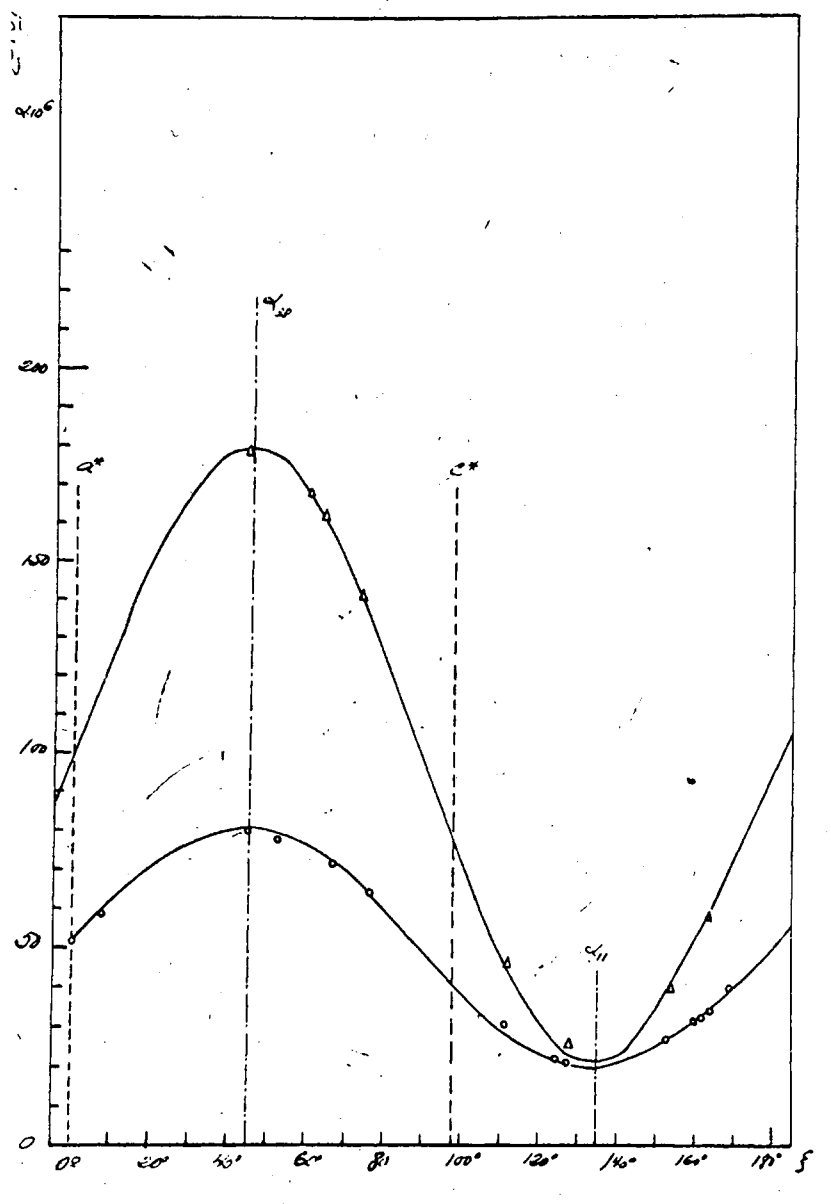


Fig. 33

Fenantreno. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (010); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50°C; y los círculos al intervalo -175° a 20°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

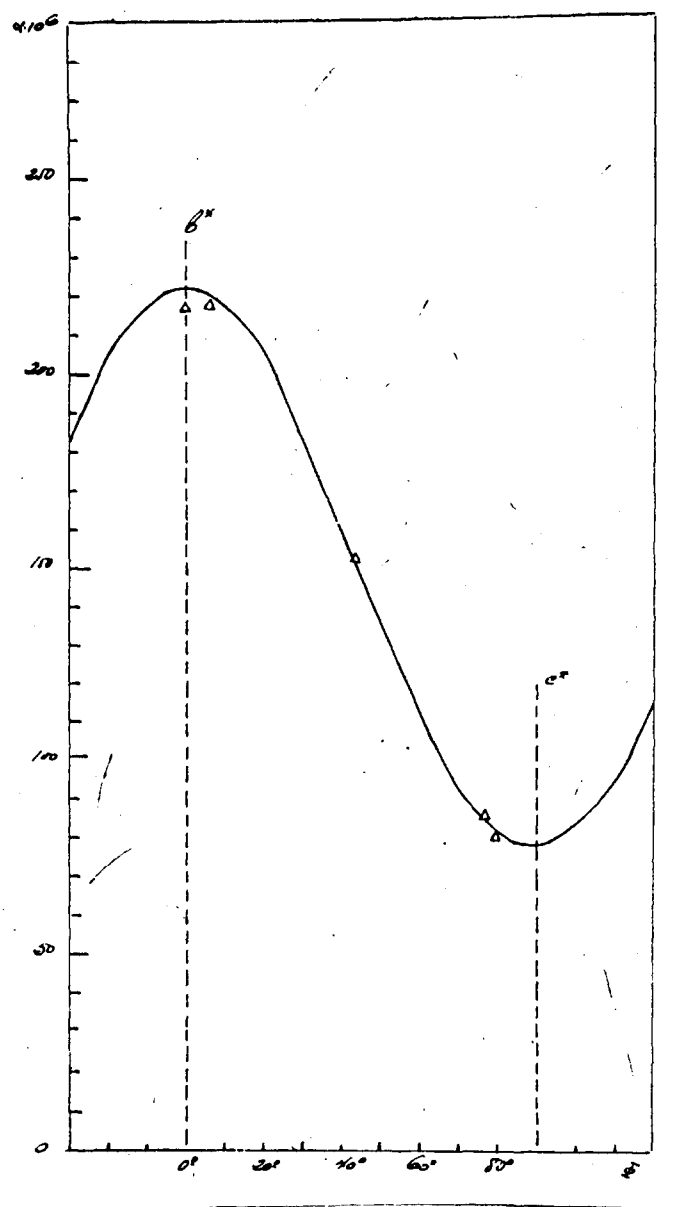


Fig. 34

Fenantreno. Dispersión de los valores de dilatación experimentales en el plano (100); (los triángulos corresponden al intervalo 20° a 50°C). Las curvas teóricas han sido obtenidas por mínimos cuadrados.

CUADRO XXVI

Fenantreno. Determinación de los coeficientes necesarios

para la obtención de las traslaciones a y b por mínimos cuadrados

Ok1	k^4	l^4	$k^2 l^2$	$k^2 \text{sen}^2 \theta$	$l^2 \text{sen}^2 \theta$
060	1296	0	0	19.9368	0.0000
061	1296	1	36	20.1852	0.5607
046	256	1296	576	7.7968	17.5428
017	1	2401	49	0.3453	16.9107
019	1	6561	81	0.5596	45.3276
	<hr/> 2850	<hr/> 10259	<hr/> 742	<hr/> 48.8237	<hr/> 80.3508

Con los valores del Cuadro escribimos el siguiente sistema:

$$2850 A + 742 B = 48,823$$

$$742 A + 10259 B = 80,350$$

sistema que resuelto nos dió los siguientes valores:

$$A = 0,0153 \quad y \quad B = 0,0070$$

que sustituidos en { } nos dieron los siguientes valores para las traslaciones a y b

$$b = 6,20 \quad y \quad c = 9,21$$



VARIACION DE PARAMETROS

Para su deducción partimos de los valores existentes de la celda fundamental (ver ()). Son los siguientes:

$$a=8,57 \text{ \AA}, \quad b=8,11 \text{ \AA}, \quad c=9,47 \text{ \AA}, \quad \beta=82^{\circ}30'$$

Sabemos que \underline{a} , \underline{c} , $\underline{a^*}$ y $\underline{c^*}$ son coplanarios y que

$$aa^* = 7^{\circ}30' \quad \text{y} \quad ca^* = 90^{\circ}$$

operando de modo análogo a las sustancias estudiadas con anterioridad, obtuvimos resolviendo ()

$$a_{50^{\circ}\text{C}} = 121,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, \quad a_{-175^{\circ}\text{C}} = 58,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

$$c_{50^{\circ}\text{C}} = 99,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}, \quad c_{-175^{\circ}\text{C}} = 49,7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

El valor de $c_{50^{\circ}\text{C}}$ se obtuvo directamente al resolver la ecuación (), tal valor es:

$$c_{50^{\circ}\text{C}} = 61 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

Aplicando a su vez la expresión

$$n = n_0(1 + \alpha t)$$

donde n_0 representa las traslaciones a la temperatura ambiente, obtuvimos para los parámetros los valores siguientes:

$$a_{50^{\circ}\text{C}} = 8,600 \text{ \AA} \quad , \quad a_{-175^{\circ}\text{C}} = 8,472$$

$$b_{50^{\circ}\text{C}} = 8,150 \text{ \AA},$$

$$c_{50^{\circ}\text{C}} = 9,498 \text{ \AA}, \quad c_{-175^{\circ}\text{C}} = 9,375$$

Con estos valores y de modo análogo a las sustancias anteriormente estudiadas pasamos a calcular la variación paramétrica estableciendo los sistemas adecuados. Empezando por la traslación a tenemos:

$$8.600 = A + 323 B + 104329 C$$

$$8.370 = A + 293 B + 85849 C$$

$$8.472 = A + 98 B + 9604 C$$

donde despreciamos los términos de grado superior a 2 en $T^{\circ}(K)$.

Sistema que una vez resuelto nos dió:

$$A = 8,486., B = -3,61 \cdot 10^{-4}., C = 2,21 \cdot 10^{-6}$$

valores que expresados en función de t° centígrada nos permitió escribir:

$$a = 8,350 (1 + 0,98 \cdot 10^{-4} t + 2,58 \cdot 10^{-7} t^2)$$

Plantearíamos de modo semejante, para calcular b y c los sistemas siguientes:

Para el cálculo de la variación de b

$$6.150 = A + 323 B$$

$$6.110 = A + 293 B$$

el cual una vez resuelto nos permitió expresar la variación del parámetro en función de t centígrada del modo siguiente:

$$b = 6,084 (1 + 2,73 \cdot 10^{-4} t)$$

y para calcular la variación correspondiente a c

$$9,498 = A + 323 B + 104829 C$$

$$9,470 = A + 293 B + 85849 C$$

$$9,375 = A + 98 B + 9604 C$$

cuya solución es:

$$A = 9,365,., B = -1,7 \cdot 10^{-4} \text{ y } C = 1,80 \cdot 10^{-6}$$

valores que permiten expresar la variación paramétrica en función de t centígradas del modo siguiente:

$$c = 9,453 (1 + 8,56 \cdot 10^{-5} t + 1,90 \cdot 10^{-7} t^2)$$

En estas tres ecuaciones que expresan analíticamente la variación de los parámetros podemos al dar valores a t , representar gráficamente las variaciones experimentadas (Fig.).

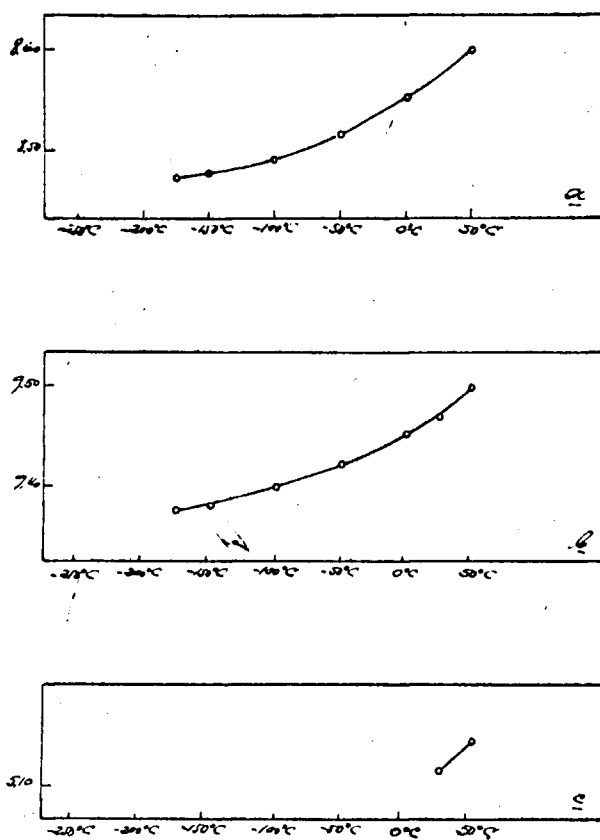


Fig. 35

Fenantreno. VARIACIÓN de los parámetros a, b y c a las distintas temperaturas, deducida a partir de nuestros datos experimentales.



220

BENCILO

Bencilo

Analogamente a las sustancias anteriores se obtuvo un Weissenberg 010 a las temperaturas 20°C y -167°C .

El Cuadro XXVII reúne los valores experimentales obtenidos para los coeficientes de la dilatación térmica así como los valores teóricos de la misma obtenidos por mínimos cuadrados, aplicando nuestros datos y el error relativo de los mismos.

El Cuadro XXVIII nos da las coordenadas atómicas sobre los planos principales y diagonales de la celda.

El Cuadro XXIX aporta los elementos necesarios para la obtención de los parámetros del bencilo por mínimos cuadrados.

Las Figs. 36, 37 y 38 dan las proyecciones de la estructura sobre los planos principales así como las secciones correspondientes del elipsoide de la dilatación térmica. En esta última figura se dan también la superficie de la dilatación térmica completa y su relación con los ejes cristalográficos.

La Fig. 38 da la variación de los parámetros con la temperatura.

20°C) según los vectores recíprocos \bar{s}_{h01} .

h01	Ad	$a \cdot 10^6$	θ_2	$2(1-\cos^2 \theta)$	$2\cos^2 \theta_2$	$2(1-\cos^2 \theta_2)10^6$
700	0.00720	37.0	0°	0.00000	2.00000	0.00000
701	0.00753	39.0	4°30'	0.01240	1.98760	0.48360
601	0.00880	43.3	5°	0.01558	1.98442	0.67461
702	0.00864	45.6	8°15'	0.04140	1.95860	1.88784
602	0.01031	46.2	9°45'	0.05758	1.94242	2.66019
703	0.00846	45.1	12°30'	0.09368	1.90632	4.22496
704	0.00872	47.5	16°30'	0.16142	1.83858	7.66745
706	0.00942	52.5	24°	0.33104	1.66896	17.37960
707	0.01018	57.7	28°	0.44098	1.55902	25.44454
708	0.00995	57.4	31°	0.53076	1.46924	30.46562
609	0.01324	73.6	38°30'	0.77808	1.22492	57.04588
6011	0.01263	75.1	44°	0.96522	1.03478	72.48652
6012	0.01209	73.3	46°30'	1.05250	0.94750	77.14825
409	0.01853	85.5	50°	1.17388	0.82612	100.35990
4010	0.01900	94.2	53°	1.27568	0.72432	120.16152
2011	0.02443	112.3	70°45'	1.78274	0.21726	200.19721
2012	0.02262	112.7	72°15'	1.81420	0.18580	204.46034
2013	0.02093	112.3	73°30'	1.93870	0.16130	206.48601
2014	0.01970	113.1	74°30'	1.85722	0.14278	210.04932
1013	0.02123	112.2	81°30'	1.95632	0.04368	219.49666
0015	0.01898	113.0	90°	2.00000	0.00000	226.00000
						1784.77960

continua →

020

h ₀₁	$2 (\cos^2 \phi_2) 10^6$	$2(1 - \cos^2 \phi_2)^2$	$2(1 - \cos \phi_2) \cos^2 \phi_2$	$2(\cos^2 \phi_2)^2$	a_t	$\frac{a_t - a_e}{a_t} \%$
700	74.0000	0.00000	0.00000	2.00000	40.7	9.0
701	77.5164	0.00007	0.0123	1.97527	40.8	4.5
601	85.9245	0.00002	0.0154	1.96892	40.9	5.8
702	89.3121	0.00005	0.0405	1.91865	41.0	8.0
602	89.7388	0.00165	0.0550	1.88645	42.5	8.7
703	85.9741	0.00438	0.0892	1.81609	43.0	2.7
704	87.3287	0.01302	0.1483	1.68994	46.5	2.1
706	87.6172	0.05478	0.2761	1.39253	52.0	0.7
707	89.9543	0.09717	0.3436	1.21524	57.1	1.1
708	84.3320	0.14079	0.3898	1.07927	60.6	5.2
609	90.1526	0.29992	0.4748	0.75012	70.0	5.2
6011	77.7059	0.46580	0.4992	0.53525	77.2	2.7
6012	69.4517	0.55382	0.4985	0.44893	80.6	9.0
409	70.6315	0.68890	0.4847	0.34117	85.2	0.3
4010	68.2290	0.81357	0.4617	0.26226	89.2	5.6
2011	24.3915	1.58892	0.1936	0.02959	109.5	3.5
2012	20.9306	1.54566	0.1685	0.01725	109.8	2.7
2013	18.1139	1.69031	0.1481	0.01300	110.7	1.4
2014	16.1393	1.72450	0.1324	0.01017	111.5	1.4
1013	4.9008	1.91845	0.0426	0.00095	115.2	2.6
0018	0.0000	2.00000	0.0000	0.00000	117.0	3.4
	<u>1312.3539</u>	<u>13.68777</u>	<u>4.4750</u>	<u>19.34515</u>		<u>+4.1</u>

Con los valores del Cuadro escribimos el siguiente sistema:

$$-1784,7790 + 13,6977 a_{ca} + 4,4750 a_{aa} = 0$$

$$-13212,3539 + 4,4750 a_{ca} + 19,3451 a_{aa} = 0$$

que resuelto nos dió los siguientes valores:

$$a_{aa} = 40,7 \cdot 10^{-6} \text{ Å}, \quad a_{ca} = 117,0 \cdot 10^{-6} \text{ Å}$$



Fig. 36

Bencilo. Proyección de la estructura sobre el plano $(10\bar{1}0)$ y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica.

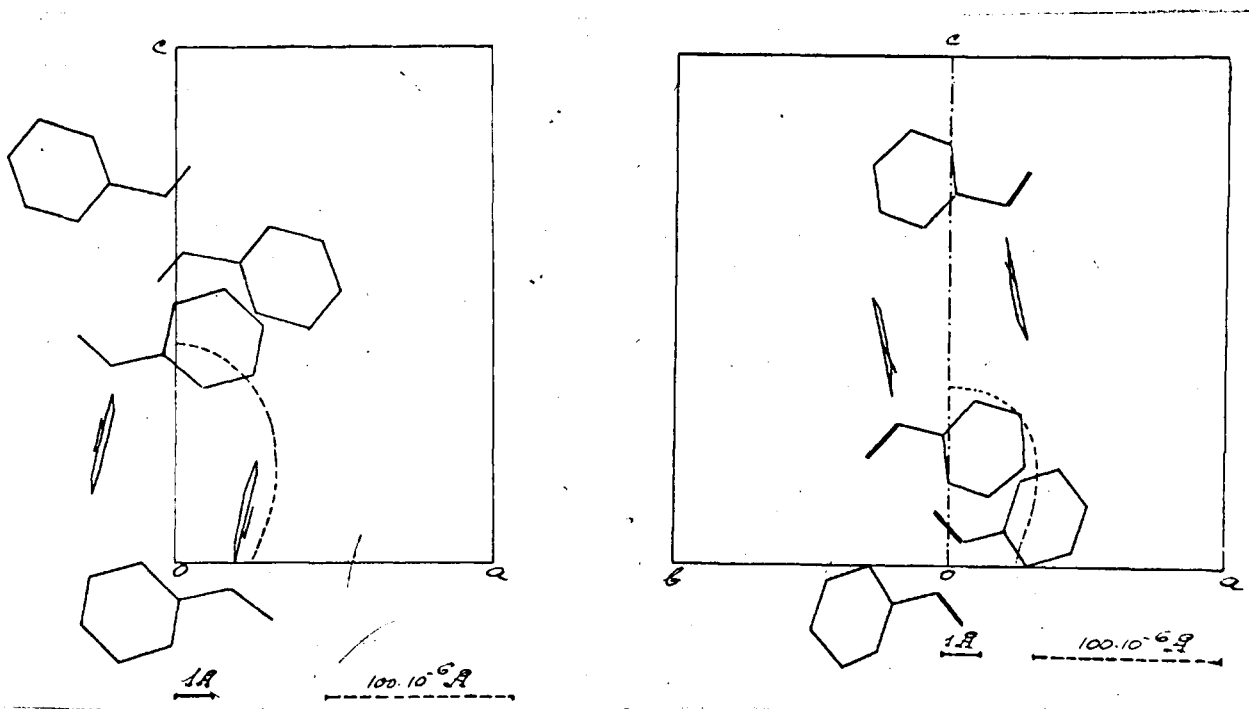
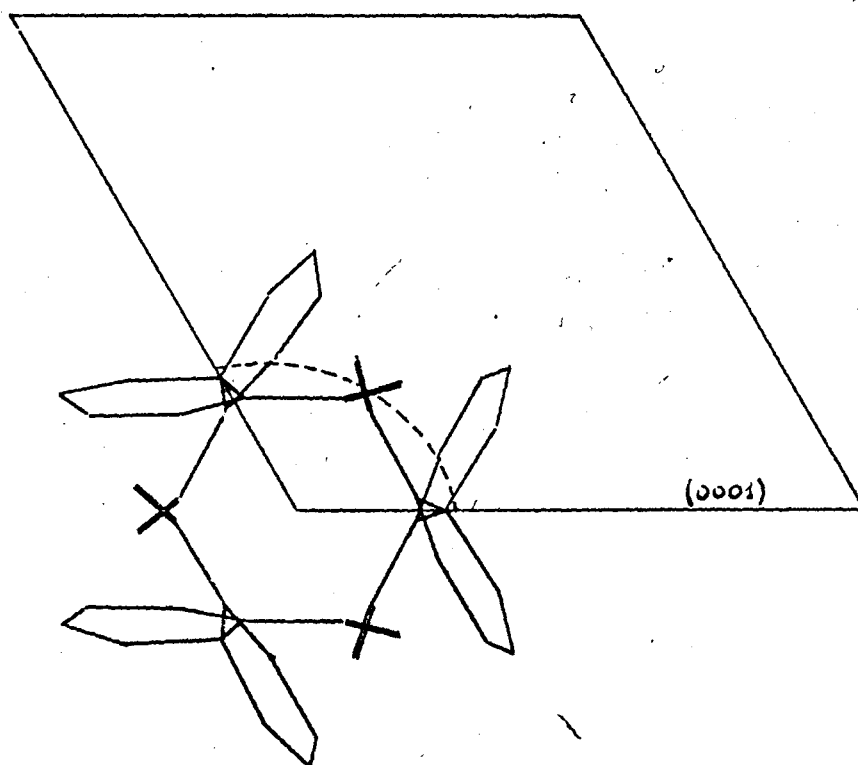
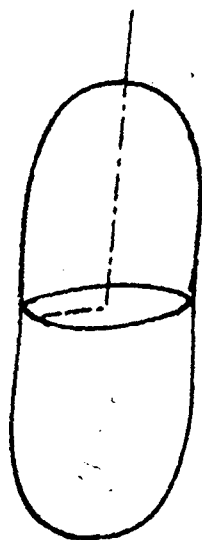


Fig. 37

Bencilo. Proyección de la estructura sobre (0110) y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica y proyección de la estructura sobre (1110) y sección correspondiente del elipsoide de dilatación térmica.



a)



b)

Fig. 38

Bencilo. a) Proyección de la estructura sobre el plano (0001) y sección correspondiente del elipsoide de la dilatación térmica.
b) Elipsoide de la dilatación térmica.

RELACION DEL ELIPSOIDE DE LA DILATACION TERMICA
CON LA ESTRUCTURA ()

La estructura se compone de tres moléculas en una celda exagonal de dimensiones: $a = 8,15 \text{ \AA}$ y $c = 13,46 \text{ \AA}$.

El grupo espacial está dado por D_3^4 ($C_{3,2}$) con todos los átomos en posiciones: x, y, z ; $y, x-y, z-1/3$; $y-x, x, z-2/3$; y, x, z ; $x, y-x, 1/3-z$; $x-y, y, 2/3-z$.

Establecida la celda rónbica del cristal, Fig. , la proyección de cada átomo sobre el plano OAN quedará determinada por las componentes X e Y . Llamamos $\overline{O'W}$ a la proyección de OP sobre la diagonal AB de tal modo que O' sea la proyección ortogonal de O y W la correspondiente a P sobre dicha recta. $O'W$ viene tabulado como W .

Para conocer OP de cada átomo en particular tuvimos que resolver trigonométricamente los 48 triángulos que constituyen los puntos O, X y P correspondientes, contando los ángulos a partir de OA en sentido contrario al de las agujas de un reloj y considerando como módulo OP .

De este modo se pasó a calcular directamen-

te la proyección sobre AB del módulo OP, es decir de W.

También estas coordenadas nos sirvieron para el cálculo de las proyecciones de la estructura sobre los planos OAB y OAC.

Con estos datos las coordenadas de los átomos expresadas en Å están tabuladas en el Cuadro XXVIII.

(I)	X	Y	Z	W
C ₀	19.11	16.75	7.13	1.84
C ₁	19.36	2.10	10.09	14.79
C ₂	21.59	0.02	23.01	19.00
C ₃	22.50	13.89	26.92	30.50
C ₄	19.60	-24.67	17.36	37.15
C ₅	16.60	-22.48	4.30	32.76
C ₆	16.41	-8.92	0.04	20.91
0	21.00	26.02	15.61	4.35

(III)				
C ₀	0.43	-19.11	96.77	13.03
C ₁	-17.10	-19.36	99.73	2.04
C ₂	-21.59	-21.59	112.66	0.00
C ₃	-36.37	-22.50	116.56	11.81
C ₄	-44.29	019.60	107.00	21.27
C ₅	-39.07	-16.60	93.95	19.45
C ₆	-25.34	-16.41	90.18	7.56
0	4.41	-21.51	105.25	19.93

(V)				
C ₀	-19.11	-2.43	37.68	18.03
C ₁	-19.36	-17.10	34.72	1.78
C ₂	-21.59	-21.59	21.80	0.00
C ₃	-22.50	-36.37	17.90	12.35
C ₄	-19.60	-44.29	27.45	31.64
C ₅	-16.60	-39.07	40.51	19.48
C ₆	-16.41	-25.34	44.28	7.91
0	-21.51	4.41	29.20	21.92

(II)	X	Y	Z	W
C ₀	-16.75	2.35	31.82	15.85
C ₁	-2.10	17.10	54.91	15.77
C ₂	-0.02	21.59	67.03	19.00
C ₃	13.89	36.37	71.74	19.44
C ₄	24.67	44.29	62.18	16.73
C ₅	22.48	39.07	49.12	14.32
C ₆	8.92	25.34	45.36	15.07
0	-26.02	-4.41	60.43	18.80

(IV)				
C ₀	16.75	19.11	-77.13	2.32
C ₁	2.10	19.36	-80.09	14.80
C ₂	0.02	21.59	-28.01	19.00
C ₃	-13.89	22.50	-26.92	29.86
C ₄	-24.67	19.60	-17.36	37.40
C ₅	-22.48	16.60	-4.30	33.05
C ₆	-8.92	16.41	-0.04	20.25
0	26.02	21.00	-15.61	4.35

(VI)				
C ₀	2.35	-16.75	82.50	16.05
C ₁	17.10	-2.10	79.54	16.51
C ₂	21.59	-0.02	66.62	19.00
C ₃	36.37	13.89	62.72	19.35
C ₄	44.29	24.67	72.28	16.89
C ₅	39.07	22.48	85.33	14.30
C ₆	25.34	8.92	89.10	14.79
0	-4.41	-26.02	74.03	18.80

CALCULO DE PARAMETROS

A partir de la expresión (ver ())

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} = \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}$$

podemos despejar $\sin^2 \theta_{hkl}$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{4 \cdot \lambda^2}{3a^2 \cdot 4} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

haciendo

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

escribiéremos

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A (h^2 + hk + k^2) + B l^2 = d_{hkl}^2$$

y derivando con respecto de A y de B, igualando a cero,

tenemos:

$$l \frac{\partial d_{hkl}^2}{\partial A} = -2(h^2 + hk + k^2) \sin^2 \theta_{hkl} + 2(h^2 + hk + k^2) A +$$

$$2(h^2 + hk + k^2) l^2 B = 0$$

$$l \frac{\partial d_{hkl}^2}{\partial B} = -2l^2 \sin^2 \theta_{hkl} + 2l^2 (h^2 + hk + k^2) A + 2l^4 B = 0$$

Con los datos del Cuadro pudimos plantear el siguiente sistema:

$$-750,4530 + 52530 A + 54056 B = 0 \quad \therefore A = 0,01107$$

$$-2140,5475 + 54056 A + 498406 B = 0 \quad \therefore B = 0,00312$$

A partir de estos datos, podemos expresar la variación de los parámetros del siguiente modo: Resolviendo los sistemas

$$8,464 = A + 293 B$$

$$8,404 = A + 106 B$$

y

$$13,801 = C + 293 D$$

$$13,508 = C + 106 D$$

Siendo 8,464; 8,404; 13,801; 13,508 los valores de α y de ϵ a 20°C y -167°C , respectivamente.

Sistemas que resueltos nos permiten escribir:

$$\alpha = 8,370 (1 + 32 \cdot 10^{-4} T)$$

y

$$\epsilon = 13,342 (1 + 1,5 \cdot 10^{-3} T)$$

funciones que representamos en la Fig. .



Determinación de los coeficientes necesarios para la obtención de

las traslaciones a y b por mínimos cuadrados.

$h01$	h^4	21^4	$2h^2 1^2$	$2h^2 \sin^2 \theta_0$	$21^2 \sin^2 \theta_0$
700	2401	0	0	53.36002	0.0000
701	2401	2	98	53.89706	1.0999
601	1296	2	144	28.94040	0.8039
702	2401	32	392	54.83160	4.4760
602	1296	32	288	29.69424	3.2093
703	2401	162	882	56.45584	10.3694
704	2401	512	1568	59.04304	19.2793
706	2401	2592	3528	65.09356	47.8238
707	2401	4302	4802	68.31090	68.3109
708	2401	8192	6272	73.00412	95.3523
609	1296	13122	5832	47.60592	105.7633
6011	1296	29282	8712	51.71400	173.8165
6012	1296	41472	10368	61.23240	244.9298
409	256	13122	2592	13.80832	69.9046
4010	256	20000	3200	15.70688	98.1680
2011	16	29282	968	3.39560	102.7169
20222	16	41472	1132	3.96488	142.7358
2013	16	57122	1352	4.60008	194.3533
2014	16	76832	1568	5.27992	258.7160
1013	1	57122	336	1.11542	188.5059
0015	0	101250	0	0.00000	318.1230
	<hr/> 26265	<hr/> 496408	<hr/> 54056	<hr/> 750.45300	<hr/> 2148.5475

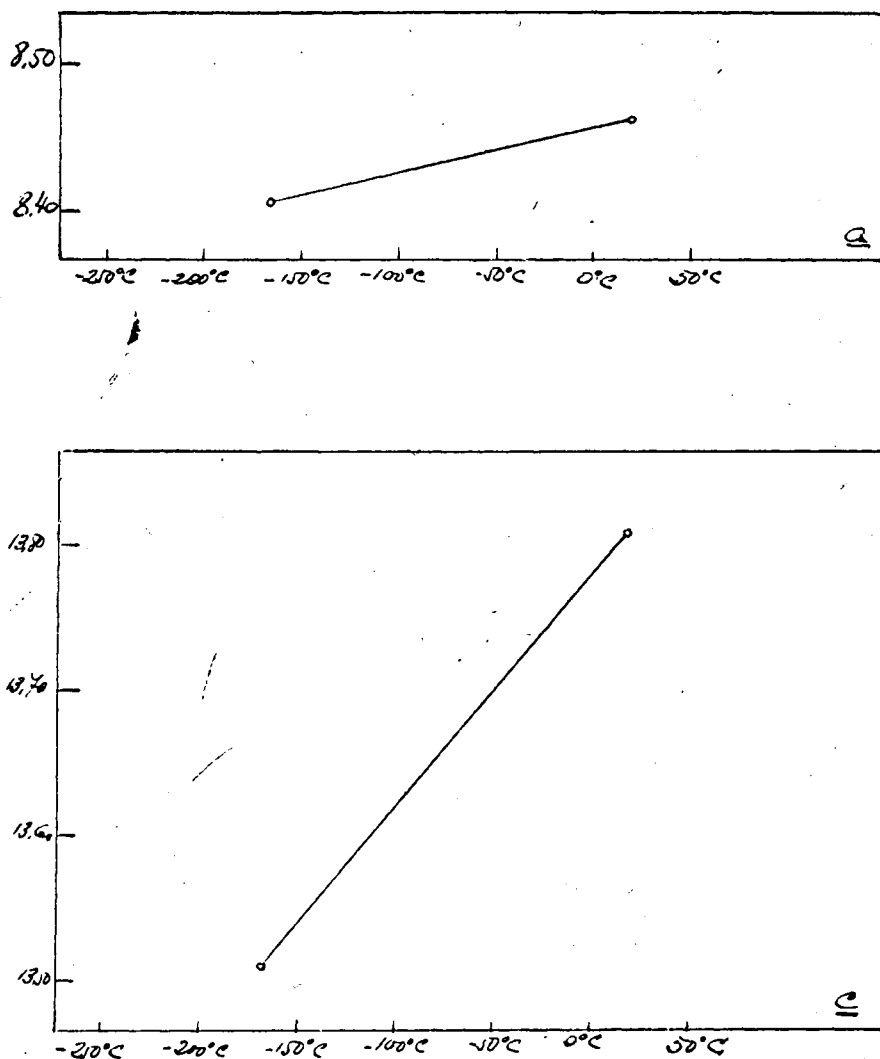


Fig. 39

Bencilo. Variación de los parámetros a y c con la temperatura.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1°) Cuadros con los coeficientes de la dilatación térmica correspondientes al intervalo de baja temperatura.

	<u>Oxálico</u>	<u>Adípico</u>	<u>Succínico</u>	<u>Pimélico</u>	<u>Malónico</u>	<u>Fenantreno</u>	<u>Bencilo</u>
* 11	-1,5	3,9	3,5	-24,2		19,9	40,7
* 22	147,3	40,4	61,4	103,7		130,0	
* 33	57,0	208,4	137,0	73,6		80,3	117,0
ψ	22°29'	0°000	1°08'	0°44'		44°37'	

2°) Cuadros con los coeficientes de la dilatación térmica correspondientes al intervalo de alta temperatura.

	<u>Oxálico</u>	<u>Adípico</u>	<u>Succínico</u>	<u>Pimélico</u>	<u>Malónico</u>	<u>Fenantreno</u>	<u>Bencilo</u>
* 11	-1,3	4,1	19,2	-23,5	19,8	20	
* 22	168,1	68,1	86,9	283,6	59,8	222,4	
* 33	80,5	243,7	253,7	267,5	61,3	179,6	
ψ	23°58'	(-)1°55'	2°28'	(-)2°57'		44°42'	

a) Se ha comprobado en oxálico, adípico, succínico, pimélico y malónico que los máximos de la dilatación térmica se encuentran en la dirección de la bisectriz obtusa de las cadenas. En discrepancia con los resultados obtenidos y publicados por Ubbelohde en estudio primitivo, sentaba la idea, difícilmente explicable, de una dilatación máxima en el sentido de la cadena. Posteriormente, Ubbelohde, ha patrocinado la presentación de algunos datos obtenidos por nosotros concretamente adípico y succínico, a la revista *Proceedings of the Royal Society (London)*, lo que constituye tácito reconocimiento de la bondad de los resultados que hemos alcanzado.

Se comprueba fácilmente que la dilatación térmica es independiente de las dimensiones de la celda y que únicamente depende de la disposición molecular.

El mínimo se encuentra en estas sustancias coincidiendo con la dirección de las cadenas.

El coeficiente de dilatación térmica según la dirección de la cadena es muy pequeño en esta serie estudiada. Según Callagher, Ubbelohde y Woodward (), se puede suponer que los enlaces covalentes

C-C y C-O no son susceptibles de sufrir cambios en longitud debido principalmente a cambios en el contenido de la energía vibracional de la molécula, y que las oscilaciones torsionales intramoleculares pueden probablemente ser despreciadas; tenemos pues que considerar que la dilatación térmica observada se gún la dirección c es únicamente debida a cambios experimentados por la longitud de los puentes de hidrógeno y quizás a un aumento en la oscilación angular en el eje longitudinal de la molécula, que ya fué encontrada mediante el análisis de la anisotropía del movimiento térmico en el ácido succínico por Broadley y colaboradores (). De acuerdo con esta idea, la dilatación térmica en cualquier otra dirección, donde prevalecen las fuerzas de Van der Waals, será causada principalmente por una variación del volumen vibracional de las cadenas de las moléculas en el cristal. Esto está de acuerdo con las vibraciones transversales de la molécula rígida (columna) calculadas para el ácido succínico (Broadley y colaboradores ()).

Definimos como volumen vibracional de una molécula el volumen efectivamente ocupado por una mo-

molécula en la celda unidad tomando en cuenta su propio volumen y la amplitud de la vibración. Es fácilmente comprensible, que un aumento en la amplitud de la vibración de la molécula determina un aumento del volumen ocupado por la molécula en el cristal, y así determina la dilatación térmica del cristal. Resumiendo el mecanismo explicado supone que la dilatación térmica en cristales moleculares está intimamente conectada con las direcciones de fácil vibración. Este supuesto es el que hacemos extensivo para explicar la dilatación térmica en los cristales aquí estudiados.

El valor mediano se encuentra en todas ellas coincidiendo con la normal a las cadenas estructurales.

El mecanismo de la dilatación debe buscarse: a) en la variación de la distancia O-O por puente de hidrógeno, y b) en la variación del volumen de vibración de la molécula con el cambio de temperatura. Es muy probable que en este caso sea la dilatación consecuencia de ambos efectos, pero la clasificación del mismo se hallará en estudio sistemático de otros tipos estructurales de cristales moleculares que estamos realizando.

El estudio de las dos sustancias restantes, bencilo y fenan trene ha servido para lo siguiente:

En el bencilo se ha comprobado la influencia de la disposición helicoidal de las moléculas en la estructura; de tal modo que el máximo de la dilatación coincide con el eje helicoidal. Resultado esperado en orden de magnitud debido a las fuerzas de Van der Waals. Paralelo al eje a el coeficiente de la dilatación térmica denota fuerte interacción entre moléculas vecinas. Este hecho coincide con los datos obtenidos para el ácido oxálico en el que, como se indica oportunamente, hay una disposición helicoidal en torno al eje b (Amorós ()), e.e. perpendicular al plano de las moléculas. En esta dirección se encontró el valor mediano de la dilatación del ácido oxálico. Ello hace suponer que oscilaciones torsionales de las moléculas de los ácidos ejercen gran influencia sobre las direcciones de las moléculas enlazadas por puentes de hidrógeno (Gallagher, Ubbelohde y Woodward ()).

Concuerdan estos datos con los valores obtenidos para el fenantreno. En esta sustancia al no existir cadenas estructurales el valor máximo de la

dilatación se localiza precisamente en la dirección perpendicular a los planos estructurales, ya que es la región del espacio que presenta mayor hueco y por tanto facilita la expansión.

2) Dilatación en relación con las direcciones de máxima energía de la red. Se ha estudiado por Gutiérrez () en su Memoria Doctoral la correspondencia existente entre los vectores PBC y la dilatación térmica experimentada por cristales inorgánicos. Encontró que existía una estrecha relación entre los citados vectores que indican direcciones de máxima energía y las direcciones de la dilatación.

En la presente Memoria Doctoral hemos encontrado que la relación existente entre los vectores PBC y la dilatación térmica también es directa. Es precisamente en la dirección de los vectores PBC correspondientes a los cristales moleculares donde la dilatación es mínima. Lo que hace extensiva la aplicación de la teoría de los vectores PBC a los compuestos orgánicos.

Los valores obtenidos confirman, al ser comparados con los correspondientes a cristales inor--

ganicos, el hecho de que los coeficientes de dilatación sean mayores para aquellas sustancias de baja dureza.

3) Kieme, Straumanis y Van der Reyden () encontraron que para gran número de cristales iónicos el producto de αT_f (temperatura de fusión) es una constante de valor entre 10 y 13×10^{-2} . Con los datos arriba indicados, correspondientes a cristales moleculares, pudimos calcular el citado producto y ver como para la mayor parte de ellos también se encuentra la citada constante. Es de señalar que las dos excepciones existentes en nuestro trabajo son correspondientes a dos sustancias de las cuales no tenemos datos completos de su comportamiento térmico (nos faltan datos parciales de baja temperatura en el ácido malónico y de alta temperatura en el bencilo). Todo ello nos permite hacer extensiva, en principio, la citada constante ($10-13 \times 10^{-2}$) para los cristales moleculares.

25

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Abbe; Wied. Ann. (1889) 38, 453.
- (2) Adenstedt, H.; Ann. Phys. (Leipzig) (1936) 26, 69.
- (3) Ahmed, F.R. y Cruickshank, D.W.J.; Acta Cryst. (1953) 6, 383.
- (4) Amorós, J.L.; Cristalefísica, (1955) Aguilar Madrid,
- (5) Amorós, J.L.; Introducción al Estado Sólido. I. El Cristal (1962) Madrid.
- (6) Amorós, J.L. y Canut, M.L.; First annual Report (USAF) Contract AF 61 (1957).
- (7) Amorós, J.L. y Canut, M.L.; Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G) (1958) 56, 25.
- (8) Amorós, J.L. y Canut, M.L.; Acta Cryst. (1957) 10, 794.
- (8') Amorós, J.L., Canut, M.L. y Neira, E.; Proc. Roy. Soc. (London) A285, 370.
- (9) Amorós, J.L., Guibert, M., Canut, M.L. y Arrase, F.; Rev. Cienc. Aplicada (1961) 15, 289.
- (10) Arévalo, M.I. y Canut, M.L.; Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G) (1961) 59, 37.
- (11) Austin, J.B'; J. Amer. Cer. Soc. (1931) 14, 795.
- (12) Austin, J.B. y Pierce, R.H.H.(Jr.); J. Amer. Chem. Soc. (1933) 55, 661.
- (13) Austin, J.B. y Pierce, R.H.H.(Jr.); J. Chem. Phys. (1935) 3, 683.
- (14) Austin, J.B., Saini, H., Weigle, J. y Pierce, R.H.H. (Jr.); Phys. Rev. (1940) 57, 931.
- (15) Avgustnik, A.I. y Vasil'ev, E.I.; Zhur. Priklad Khim (1955) 28, 939.

- 254
- (16) Ayres, H.D.; Phys. Rev. (1900) 20, 38.
 - (17) Andréoff, L.V. y Buerger, M.J.; The powder method in x-ray crystallography, (1958) McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.
 - (18) Ballard, S.S., Combes, L.S. y McCarthy, K.A.; J. Opt. Soc. Amer. (1951) 41, 772.
 - (19) Barron, T.H.K.; Phil. Mag. (1955) 46, 720.
 - (20) Basu, S. y Maitra, A.T.; Indian J. Phys. (1938) 12, 305.
 - (21) Bauer, E. y Wu, T.; Phys. Rev. (1956) 104, 914.
 - (22) Baxter, G.P. y Brink, F.W.; J. Amer. Chem. Soc. (1908) 30, 47.
 - (23) Baxter, G.P. y Hawkins, C.F.; J. Amer. Chem. Soc. (1916) 38, 286.
 - (24) Baxter, C.P. y Wallace, C.C.; J. Amer. Chem. Soc. (1916) 38, 259.
 - (25) Beckmann, G. y Kiessling, R.; Nature (London) (1956) 178, 1341.
 - (26) Bein; Deutsch phys. Ges. Verhandl (1912) 14, 997.
 - (27) Benoit; Travaux et memoires du bureau internationale des poids et mesures (1888) 6.
 - (28) Bhagavantam, S.; Crystal symmetry and physical properties, (1956), Academic Press, London.
 - (29) Bijl, D. y Pullan, H.; Phil. Mag. (1954) 45, 290.
 - (30) Bijl, D. y Pullan, H.; Physica (1955) 21, 285.
 - (31) Bils, W. y Hulsmann, O.; Z. anorg. allg. Chem. (1932) 207, 371.
 - (32) Borelius, G.; Ark. Fys. (1956) 11, 217.

- (33) Blackmann, M.; Proc. Phys. Soc. (1937) B70, 827.
- (34) Born, M.; "Atomtheorie des festen Zustandes" Encyc. Math. Wis. (1909-26) V, 28, 652.
- (35) Bradley, A.J. y Jay, A.H.; Proc. Phys. Soc. 9 (London) (1933) A45, 307.
- (36) Bragg, E.; E. tech. Phys. (1926) 7, 503.
- (37) Bradig, H.A.; J. chem. Phys. (1956) 24, 1037.
- (38) Bretteville, A. de (Jr.); Rev. sci. Instrum. (1942) 13, 481.
- (39) Broadbent J.S., Cruickshank, D.W.J., Morrison J.D., Robertson, J.H y Shearer, H.M.H.; Proc. Roy. Soc. (1959) A281, 441.
- (40) Brill, R. Hermann, C. y Peters, A.; Ann. Phys. Lpz. (1942) 42, 357.
- (41) Buerger, H.J.; X-ray crystallography, (1953), John Wiley and Sons, New York.
- (42) Buffington, R.H. y Latimer, W.H.; J. Amer. Chem. Soc. (1926) 48, 2303.
- (43) Buin, C.W.; Trans. Faraday Soc. (1939) 35, 482.
- (44) Bunting, E.H., Shelton, G.R.; Creamer, A.S. y Jaffe, B.; J. Res. Nat. Bur. Stand. (1951) 47, 15.
- (45) Burdick, H.D., Zweig, B. y Heroland R.E.; J. Res. Nat. Bur. Stand. (1951) 47, 15.
- (46) Büsson, Blüth y Gröschman; Ber. Deutsch. Ker. Gesell (1933) 16, 381.
- (47) Canut, M.L. y Amorós, J.L.; P. Dep. Crist. Min. Madrid (1957) 3, 15.

- (48) Canut, M.L. y Amorós, J.L.; Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G) (1960) 17.
- (49) Cohen, E. y Brodee, H.L.; Proc. K. Akad. Amts. (1936) 39, 358.
- (50) Cohen, E. y Brodee, H.L.; Z. phys. Chem. (1937) A178, 184.
- (51) Cohn, W.N.; Ann. Phys. (Leipzig) (1930) 4, 493.
- (52) Cohn, W.N.; Z. Instrum. (1930) 50, 198.
- (53) Colby, M.Y. y Connell, L.F.(Jr.); Phys. Rev. (1948) 73, 633.
- (54) Combes, L.S., Ballard, S.S. y McCarthy, K.A. J. Opt. Soc. Amer. (1951) 41, 215.
- (55) Connell, L.F. (Jr.) y Martin, H.C.(Jr.); Acta Cryst. (1951) 4, 75.
- (56) Chaudron, G. y Forestier, H.; C.R. Acad. Sci. Paris (1924) 179, 763.
- (57) Davydov, B.I.; Invest. Akad. Nauk, S.S.R. Ser. Geofiz (1956) 1411.
- (58) Day, A.L. y Sosman, R.B.; J. Acad. Sci. Wash. (1912) 19, 284.
- (59) Dayal, B.; Proc. Indian Acad. Sci. (1944) A20, 133, 143, 187.
- (60) Dayal, B. y Purushottaman, C.; J. Chem. Phys. (1956) 24, 1257.
- (61) Dayal, B. y Sharma, R.S.; Proc. Phys. Soc. (1956) B68, 1049.
- (62) Dayal, B.; Curr. Sci. (1957) 26, 142.

- (63) Dewar, J.; Proc. Roy. Soc. (1902) A70, 237.
- (64) Dobbs, E.R., Figgins, B.F., Jones, G.O., Piersey, D.C. y Riley, D.P.; Nature (London) (1956) 178, 423.
- (65) Domb, G. y Zucker, I.J.; Nature (London) (1956) 178, 424.
- (66) Dorsey, H.G.; Phys. Rev. (1907) 25, 88.
- (67) Douglas, R.W. y Isard, J.O.; J. Sci. Instru. (1952) 29, 13.
- (68) Dugdale, J.S. y MacDonald, D.K.G.; Phys. Rev. (1955) 98, 1751.
- (69) Dunitz, J.D. y Renertson, J.M.; J. Chem. Soc. (1947) 142.
- (70) Dupre la Tour, P.; Ann. Phys., Paris (1932) 18, 199.
- (71) Durand; Physics (1936) 7, 297.
- (72) Ebert, H.; Phys. Zeit (1935) 36, 258.
- (73) Ebert, H. y Tingwaldt; Phys. Zeit (1936) 37, 471.
- (74) Edwards, J.W., Speiser, R. y Johnston, H.L.; J. appl. Phys. (1951) 22, 424.
- (75) Erfling, H.D.; Ann. Phys. (Leipzig) (1939) 34, 136.
- (76) Erfling, H.D.; Ann. Phys. (Leipzig) (1942) 41, 467.
- (77) Eucken, A. y Dannpohl, W.; Z. Elektrochem. (1934) 40, 814.
- (78) Fink, R.W. y Westrum, E.F.; J. phys. Chem. (1956) 60, 800.

- (79) Fischmeister, H.P.; *Acta Cryst.* (1956) 2, 416.
- (80) Fischmeister, H.P.; *J. Inorg. Nuclear Chem.*
(1956) 2, 182.
- (81) Fizeau, H.; *Ann. Chim. Phys.* (1864) 2, 146.
- (82) Fizeau, H.; *Ann. Chim. Phys.* (1866) 2, 335.
- (83) Fizeau, H.; *Ann. Phys. und Chem. (Leipzig)*
(1865) 126, 611.
- (84) Fizeau, H.; *C.R. Acad. Sci. Paris* (1867) 64,
314, 771.
- (85) Fizeau, H.; *Ann. Phys. und Chem. (Leipzig)*
(1868) 135, 372.
- (86) Fizeau, H.; *C.R. Acad. Sci. Paris* (1868) 66,
1005, 1072.
- (87) Fizeau, H.; *C.R. Acad. Sci. Paris* (1869) 68,
1025, 1072.
- (88) Fizeau, H.; *Annuaire pour l'an 1886 (Paris,*
Bureau des longitudes).
- (89) Fletcher, G.C.; *Phil. Mag.* (1957) 2, 639.
- (90) Fousek, J.; *Czech. J. Phys.* (1953) 3, 315.
- (91) Gallagher, K., Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.
Acta Cryst. (1955) 8, 561.
- (92) Geiss, W.; *Ann. Phys. (Leipzig)* (1925) 76,
403.
- (93) Gilvarry, J.J.; *Phys. Rev.* (1956) 102, 308,
317, 325, 331.
- (94) Glover, R.E.; *Z. Phys.* (1954) 136, 222.
- (95) Goetz, A., Buchta, J.W. y Ho, T.L.; *Rev. Sci.*
Inserum. (1934) 5, 428.

- (96) Goets, A. y Hergenrother, R.C.; Phys. Rev.
(1932) 40, 843.
- (97) Goodwin y Mahy; Trans. Amer. Electro. Chem.
Soc. (1906) 9, 96.
- (98) Gott, A.; Ann. Phys.(Beizig) (1942) 41, 520.
- (99) Grüneisen, E. y Goens, E.; Z. Phys. (1924)
29, 141.
- (100) Grüneisen, E.; Handbuch der Physik (1926),
Bd. X.
- (101) Guild, J.; J. Sci. Instrum. (1924) 1, 198.
- (102) Guinchant, M.; C.R. Acad. Sci. Paris (1909)
149, 569.
- (103) Halemag y Gaoris; Sprechall (1935) 66, 429.
- (104) Hambling, P.G.; Acta Cryst. (1953) 8, 98.
- (105) Harasima, A.; Proc. Phys. Math. Soc. Japan
(1940) 22, 636.
- (106) Hendus, H. y Harat, H.D.; Z. anorg. allg. Chem.
(1956) 286, 265.
- (107) Henglein, F.A.; Z. Elektro chem. (1925) 31,
474.
- (108) Henglein, F.A.; Z. phys. Chem. (1925) A113,
91.
- (109) Hidnert, P. y Dickson, G.; J. Res. Nat. Bur.
Stand (1945) 35, 309.
- (110) Hidnert, P. y Souder, W.; J. Res. Nat. Bur.
Stand. (1926) 21, 1.
- (111) Hidnert, P. y Sweeney, W.T.; Sci. Pap. Bur.
Stand. (1925) 20, 483.

- (112) Midwert, P. y Sweeney, W.T.; Phys. Rev. (1927) 29, 371.
- (113) Niendl, R.A.; J. Res. Nat. Bur. Stand. (1933) 10, 715.
- (114) Hirota, S. ; Bull. Chem. Soc. Japan. (1950) 23, 91.
- (115) Hulsman, O. y Bild, W.; Z. anorg. allg. Chem. (1934) 219, 357.
- (116) Hume-Rothery, W. y Reynolds, P.W.; Proc. Roy. Soc. (1938) A167, 23.
- (117) Jacobs, R.B. y Goetz, A.; Phys. Rev. (1937) 51, 159.
- (118) Jaffray, J.; C.R. Acad. Si. (Paris) (1948) (1948) 226, 397.
- (119) Jaffray, J.; Le Jour. de Phys. et le Rad. (1957) 18, 280.
- (120) James, R.W.; Phil. Mag. (1925) 49, 585.
- (121) Jay, A.H.; Proc. Roy. Soc. (1933) A142, 237.
- (122) Jay, A.H.; Z. Krist. (1934) 89, 282.
- (123) Jones, H.G.; J. Sci. Instrum. (1934) 11, 325.
- (124) Jones, G.; J. Amer. Chem. Soc. (1909) 31, 191.
- (125) Jones, G. y Jelen, F.C.; J. Amer. Chem. Soc. (1909) 31, 191.
- (126) Johnson, J.W., Argon, P.A. y Bredig, M.A.; J. Amer. Chem. Soc. (1935) 77, 2734.
- (127) Klein, W.; Z. Elekt. Chem. (1928) 34, 523.
- (128) Klein, W., Tilk, W. y Nollenheim, B.v.; Z. anorg. allg. Chem. (1928) 176, 1.

- (129) Konstantinov, B.P. y Ruskin, G. Ya.; Dokl. Akad. Nauk, URSS (1956) 100, 488.
- (130) Kitaigorodskii, Concepts of organic crystal chemistry, Moscow (1955).
- (131) Kling, H.P. y Alexander, L.; J. Amer. Chem. Soc. (1942) 64, 1819.
- (132) Kepp., Ann. Chim. Phys. (1852) 34, 340.
- (133) Koshin, V.M. y Kitaigorodskii, A.L.; Zh. fiz. Khim. (1953) 27, 534.
- (134) Koshin, V.M. y Kitaigorodskii, A.I.; Zhur. fiz. Khim. (1955) 29, 2074.
- (135) Koshin, V.M. y Kitaigorodskii, A.I.; Zf. fiz. Khim. (1953) 27, 1676.
- (136) Krishnamurthy, G.S.R.; Indian J. Phys. (1956) 30, 537.
- (137) Krishnan, R.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1946) A24, 33.
- (138) Krishnan, R.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1946) A24, 45.
- (139) Krishnan, R.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1947) A26, 432.
- (140) Krishnan, R.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1948) A27, 321.
- (141) Krishnan, R.S. y Srinivasan, R.; Proc. Phys. Soc. (London), (1956), B69, 679.
- (142) Lan Yung Lin; Phys. Rev. (1956) 102, 968.
- (143) Lawson, A.W.; J. chem. Phys. (1957) 27, 598.
- (144) Leibfried, G.; Handbuch der Physik (Edited by S. Függe), Vol. 7, parte I, p. 104-324 (1955), Springer Verlag.

- (145) Liebisch; Physikalische Kristallographie.
- (146) Lindmann.; Acta Soc. Fennica (1916) 46, 6.
- (147) Lindemann, C.L.; Phys. Zeit. (1912) 13, 737.
- (148) Lonappan, M.A.; Proc. Phys. Soc. (London)
(1955) B68, 75.
- (149) Lonappan, M.A.; Proc. Indian Acad. Sci. (1955)
A41, 239.
- (150) Lonappan, M.A.; Proc. Indian Acad. Sci. (1955)
A42, 10.
- (151) Lonsdale, K.; Z. Kristallogr. (1959) 112, 168.
- (152) Lonsdale, K., International Tables for X-ray
Crystallography, 2 (1962) 125.
- (153) MacGillivray, C.N.; Rec. trav. chim. Pays-Bas
(1941) 60, 603.
- (154) Mason, W.P.; Phys. Rev. (1946) 70, 529.
- (155) MacKeown, P.J., Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.
Acta Cryst. (1951) 4, 391.
- (156) Matuyama, E.; J. Sci. Instrum. (1955) 32, 229.
- (157) McPollock, P.J., Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.
Proc. Rpy. Soc. (1956) A235, 149.
- (158) Megaw, H.D.; Proc. Roy. Soc. (1933) A142, 196.
- (159) Menary, J.W., Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.
Proc. Roy. Soc. (1952) A200, 158.
- (160) Morrison, J.D. y Robertson, J.M.; J. Chem.
Soc. (1949) 980.
- (161) Morrison, J.D. y Robertson, J.M.; J. Chem.
Soc. (1949) 987.

- (162) Muller, A.; Phys. Zeit. (1916) 17, 29.
- (163) Muller, A.; Proc. Roy. Soc. (1930) A127, 417.
- (164) Muller, A., Proc. Roy. Soc. (1932) A138, 314.
- (165) Muraoka, H.; Ann. Phys. und Chem. (Leipzig)
(1931) 18, 307.
- (166) Nakamura, S.; Proc. Math. Phys. Soc. Japan
(1918) 9, 342.
- (167) Narayanaswami, P.K.; Proc. Indian Acad. Sci.
(1947) A26, 311, 321.
- (168) Narayanaswami, P.K.; Proc. Indian Acad. Sci.
(1948) A28, 40.
- (169) Nayar, P.G.N., Proc. Indian Acad. Sci. (1941)
A13, 284.
- (170) Nedungai, T.M.K.; Proc. Indian Acad. Sci.
(1939) A8, 397.
- (171) Nedungadi, T.M.K.; Proc. Indian Acad. Sci.
(1940) A11, 86.
- (172) Nedungadi, T.M.K.; Proc. Indian Acad. Sci.
(1941) A14, 242.
- (173) Neira, E. y Canut, M.L.; Bol. R. Soc. Esp. Hist.
Nat. (G) (1962) 60, 193.
- (174) Nelson, J.B. y Riley, D.P.; Proc. Phys. Soc.
(London) (1945) A57, 160.
- (175) Nelson, J.B. y Riley, D.P.; Proc. Phys. Soc.
(London) (1945) A57, 477.
- (176) Nix, F.C. y MacHair, B.; Rev. Sci. Instrum.
(1941) 12, 68.
- (177) Nix, F.C. y MacHair, B.; Phys. Rev. (1941) 60
397.

- (178) Nix, F.C. y Mac Nair, D.; Phys. Rev. (1941) 61, 74.
- (179) Nomura, y Sawada; J. Phys. Soc. Japan (1951) 6, 38.
- (180) Owen, E.A. y Yates, E.L.; Phil. Mag. (1933) 15, 472, 16, 606.
- (181) Owens E.A. y Yates, E.L.; Phil. Mag. (1934) 17, 113.
- (182) Owen, E.A. y Yates, E.L.; Phil. Mag. (1936) 21, 809.
- (183) Palacios, J.; Mecánica Clásica, Espasa Calpe (1953), Madrid.
- (184) Palmer, W.; Z. Elektro-chem.(1923) 29, 415.
- (185) Peters, G.G.; J. Acad. Sci. Wash. (1919) 9, 281.
- (186) Pierrey, J.; C.R. Acad. Sci. Paris (1946) 223 501.
- (187) Powell, H.M.; J. Chem. Soc. London (1948) 62.
- (188) Press, D.C.; Proc. Indian Acad. Sci. (1949) A30, 284.
- (189) Pown, S.K.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A31, 56.
- (190) Pulfrich, C.; Z. Instrum. (1893) 18, 365.
- (191) Pulfrich, C.; Z. Instrum. (1898) 18, 261.
- (192) Ann. Phys. und Chem. (Leipzig) (1892) 45, 609.
- (193) Ramachandran, G.N. y Lonappan. M'A.; Acta Cryst. (1957) 10, 281.
- (194) Raman, C.V.; Proc. Indian Acad. Sci. (1947), A26, 339, 356, 370, 383, 391, 396.

- (195) Randall, H.M.; Phys. Rev. (1905) 20, 10.
- (196) Rieck, G.D.; Rec. trav. chim. Pays-Bas, (1944) 63, 170.
- (197) Riley, D.P.; Proc. Phys. Soc. (London) (1943) A57, 486.
- (198) Roberts, J.K.; Proc. Roy. Soc. (1924) A106, 385.
- (199) Robertson, J.M. y Ubbelohde, A.R.; Proc. Roy. Soc. (1939) A170, 241.
- (200) Robertson, J.M. y Woodward, I.; J. Chem. Soc. (1936) 1817.
- (201) Redwell; Chem. News (1875) 31, 5.
- (202) Rosen, C., Banks, E. y Post, B.; Acta Cryst. (1956) 9, 475.
- (203) Rubin, T., Altman, H.W. y Johnston, H.L., J. Amer. Chem. Soc. (1954) 76, 5289.
- (204) Rymer, T.B., y Hambling, P.G.; Acta Cryst. (1951) 4, 585.
- (205) Saini, H.; Helv. Phys. Acta (1934) 7, 494.
- (206) Saini, H.; Helv. Phys. Acta (1934) 7, 877.
- (207) Saini, H. y Mercier, A.; Helv. Phys. Acta (1934) 7, 267.
- (208) Saksena, B.D.; Proc. Indian Acad. Sci. (1944) A20, 92.
- (209) Saunders, J.B.; J. Res. Nat. Bur. Stand. (1929) 23, 179.
- (210) Sawada, S. y Shirane, G.; J. Phys. Soc. Japan (1949) 4, 52.

- (211) Scheel, K.; Ann. Phys. (Leipzig) (1902) 9, 637.
- (212) Scheel, K.; Deutsch Phys. Gesell. Verhandl. (1907) 9, 3.
- (213) Schrauf, A.; Z. Kristl. (1904) 9, 433.
- (214) Selma Greenwood; Nature (London) (1958) 177, 288.
- (215) Shal'nikova, N.A. y Yakovlev, I.A.; Kristallografiya (1958) 1, 531.
- (216) Shantakumari, G.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A31, 348.
- (217) Shantakumari, C.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A32, 177.
- (218) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A31, 83.
- (219) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A31, 261.
- (220) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (190) A32, 239.
- (221) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A32, 268.
- (222) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1950) A32, 285.
- (223) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1951) A33, 245.
- (224) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1951) A33, 263.
- (225) Sharma, S.S.; Proc. Indian Acad. Sci. (1951) A34, 72.
- (226) Sharma, S.S.; Agra Univ. J. (1955) 4, 317.

- (227) Sharma, R.S.; Proc. Phys. Soc. (London)
(1956) B69, 838.
- (228) Shaw, R.; Acta Cryst. (1958) 6, 420.
- (229) Shubnikov, A.V.; Kristallografiya (1956)
1, 95.
- (230) Shirane, G. y Takeda, A.; J. Phys. Soc. Japan
(1952) 7, 1.
- (231) Simon, F. y Bergmann, R.; Z. phys. Chem.
(1930) B8, 285.
- (232) Sinden, R.H.; J. Opt. Soc. Amer. (1927) 15,
171.
- (233) Smits, A., Ketelaar, J.A.A. y Muller, G.J.;
Z. phys. Chem. (1936) A173, 359.
- (234) Smits, A. y MacGillavry, C.H.; Z. phys. Chem.
(1933) A168, 97.
- (235) Smits, A., Tellensar, D. y Kroger, F.A., Z.
phys. Chem. (1938) B41, 215.
- (236) Sreedhar, A.K.; Proc. Indian Acad. Sci. (1952)
A36, 141.
- (237) Sreedhar, A.K., J. Indian Inst. Sci. (1953)
A35, 77.
- (238) Sreedhar, A.K.; J. Indian Inst. Sci. (1954)
A36, 182.
- (239) Sreedhar, A.K., J. Indian Inst. Sci. (1954)
A36, 186.
- (240) Sreedhar, A.K. y Krishnan, R.S., J. Indian
Inst. Sci. (1954) A36, 91.
- (241) Srinivasan, R.; Proc. Indian Acad. Sci. (1953)
A37, 405.
- (242) Srinivasan, R.; Proc. Indian Acad. Sci. (1953)
A41, 49.

- (243) Srinivasan, R.; Proc. Indian Acad. Sci. (1955)
A42, 81.
- (244) Srinivasan, R.; Proc. Indian Acad. Sci. (1955)
A42, 255.
- (245) Srinivasan, R.; J. Indian Inst. Sci. (1955)
A37, 332.
- (246) Srinivasan, R.; J. Indian Inst. Sci. (1956)
A38, 20.
- (247) Srinivasan, R.; J. Indian Inst. Sci. (1956)
A38, 201.
- (248) Straumanis, M.E.; J. appl. Phys. (1950) 21,
938.
- (249) Straumanis, M.E.; Analyt. Chem. (1953) 25,
700.
- (250) Straumanis, M.E. y Aka, E.Z.; J. Amer. Chem.
Soc. (1951) 73, 5643.
- (251) Straumanis, M.E. y Sauke, J.; Z. phys. Chem.
(1943) B53, 320.
- (252) Strelkow, P.G.; Phys. Zeit. Sowjet. Union
(1937) 12, 73.
- (253) Sydow, E. von; Acta Cryst. 3 (1955) 557.
- (254) Sydow, E. von; Acta Cryst. (1954) 7, 823.
- (255) Tarasoff, W.; Z. Phys. (1927) 41, 310.
- (256) Tutton, A.E.H.; Phil. Trans. (1899) 192, 455.
- (257) Thewlis, J. y Davay, A.R.; Phil. Mag. (1936)
(8) 1, 409.
- (258) Thilenius, R. y Holtsmann, H.; Z. anorg. allg.
Chem. (1930) 189a, 357.
- (259) Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.; Proc. Phys.
Soc. (1943) A181, 415.

- (260) Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.; Proc. Roy. Soc. (1946) A185, 448.
- (261) Ubbelohde, A.R. y Woodward, I.; Proc. Roy. Soc. (1947) A186, 288.
- (262) Vainstein, B.K. y Pinsker, Z.G.; Dokl. Akad. Nauk, URRS. (1950) 72, 53.
- (263) Valentiner, S. y Wallott, J.; Ann. Phys. (Leipzig) (1913) 46, 227.
- (264) Van der Reyden D.; J. appl. Phys. (1951) 22, 263.
- (265) Vand, V., Morley, W.W. y Lower, T.R.; Acta Cryst. (1951) 4, 324.
- (266) Vigness, I.; Phys. Rev. (1935) 48, 198.
- (267) Walther, A.K.; Haschkowsky, W. Ph., y Strelkov, P.G.; Phys. Zeit. Sowjet Union (1937) 12, 35.
- (268) Weigle, J. y Saini, H.; Helv. Phys. Acta (1934) 7, 257.
- (269) Wilson, A.J.C.; Proc. Phys. Soc. (London) (1941) A53, 233.
- (270) Wilson, L.G.; Austral J. Phys. (1956) A88, 201.
- (271) Wooster, W.A.; Crystal Physics, Cambridge, University Press, 1949.
- (272) Work, R.W., J. Res. Nat. Bur. Stand. (1951) 47, 80.
- (273) Wunderlich, J.A.; Acta Cryst. (1957) 10, 433.
- (274) Zieten, W.; Z. Phys. (1956) 145, 125.

- (275) Eshkova et al.: Soviet Phys.(1960) 4, 5.
- (276) Gutiérrez, M.; Memoria Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Madrid Marzo 1966.
- (277) Wyckoff; Crystal Structures (1967) I, II, III, IV, V, New York.
- (278) Gostacker, Moller y Reiss (citado por Wyckoff).